ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

147. BAND, 3. HEFT

MIT 27 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben April 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Karl Jellinek und *Alexis Golubowski*, Über die Dampfspannungen geschmolzener Mischungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ bei höheren Temperaturen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 3. 30.)

E. Lange und *A. L. Robinson*, Verdünnungswärmen von $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaBrO_3$ und $NaJO_3$ in großer Verdünnung bei 25,0° C. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 3. 30.)

E. Berl und *K. Winnacker*, Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen. III. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 3. 30.)

E. Berl und *K. Winnacker*, Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen. IV. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 3. 30.)

K. v. Auwers, Über Atomrefraktionen des Stickstoffs. (Eingegangen am 25. 3. 30.)

K. v. Auwers und *W. Susemihl*, Zur Spektrochemie stickstoffhaltiger Verbindungen. III. (Eingegangen am 25. 3. 30.)

E. Lange und *K. P. Miščenko*, Bemerkungen zur nichtisotherm-adiabatischen Calorimetrie. II. Messgenauigkeit $\pm$ 0·0001°. Bei Temperaturänderungen $\Delta T < 0{\cdot}1°$. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 3. 30.)

Das elektrochemische Verhalten und die Auflösungsgeschwindigkeit von Zinkeinkristallen in Schwefelsäure.

Von

M. Straumanis.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 1. 30.)

An Zinkeinkristallen, die aus zwei verschiedenen Zinkpräparaten hergestellt wurden, wird das Potential gegen neutrale und saure Zinksulfatlösung und die Auflösegeschwindigkeit in Säuren gemessen.

Einleitung.

Die meisten bisherigen Untersuchungen an Metallen wurden mit polykristallinem Material durchgeführt. Als es sich aber erwies, dass ein Metallpolykristall z. B. in bezug auf seine mechanischen Eigenschaften sich ganz anders verhält, wie ein Metalleinkristall, so trat das Interesse für letztere immer mehr in den Vordergrund, besonders nachdem bequeme Methoden zur Darstellung von Einkristallen gefunden wurden.

Viele physikalische Konstanten und mechanische Eigenschaften der Metalle unterschieden sich also voneinander, je nachdem sie an polykristallinem Material oder an Einkristallen erhalten worden sind. Aber auch die physikalischen Grössen, an Einkristallen erhalten, unterscheiden sich voneinander wegen der vektoriellen Natur dieser Grössen. Es genügt deshalb der Hinweis nicht, dass bestimmte Messungen an Einkristallen (dargestellt aus reinstem Material) durchgeführt worden sind, sondern es ist in vielen Fällen von Bedeutung, die kristallographische Richtung oder Fläche zu kennen, an denen die Zahlen erhalten worden sind. Und so sehen wir denn, dass sich die Zahl der Arbeiten, in denen von Einkristallen die Rede ist, sich ständig vergrössert, und dass die Messungen, wie die der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit, des photoelektrischen Effekts, der Zugfestigkeit usw., die früher an polykristallinem Material durchgeführt, nunmehr an Einkristallen in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung nochmals geprüft werden. Das Studium des Verhaltens der Einkristalle ist nicht nur an und für sich interessant, sondern

es liefert in vielen Fällen wichtige Aufschlüsse über das Verhalten von Kristallkonglomeraten, mit denen man ja am meisten zu tun hat.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist deshalb, zu untersuchen, wie sich die verschiedenen kristallographischen Flächen des Zinks in bezug auf die Auflösungsgeschwindigkeit verhalten, die ja bisher nur an Kristallaggregaten studiert worden ist. Da nun die Auflösungsgeschwindigkeit eng mit dem Potential verbunden ist, so soll (nach Beschreibung der Gewinnung der Kristalle) mit dem elektrochemischen Verhalten der Zinkeinkristalle begonnen werden.

1. Darstellung der Zinkeinkristalle.

Zur Darstellung der Einkristalle wurde zweierlei Material verwandt: 1. Zink „Kahlbaum" und 2. sublimiertes Zink, da es sich erwies, dass das Zink „Kahlbaum" nicht genügend rein ist. Die Sublimation wurde in einem Kolben aus Jenaer Glas nach dem Verfahren von Mylius und Fromm[1]) durchgeführt. In den etwa 200 cm^3 fassenden Kolben wurde 100 g *Zn* „Kahlbaum" gebracht, der Kolben bis aufs Röntgenvakuum evakuiert und abgeschmolzen. Er wurde dann in einen senkrechten, auf etwa 450° angeheizten elektrischen Ofen so gestellt, dass der untere Teil mit dem Metall über den Schmelzpunkt des Zinks erhitzt wurde, der obere jedoch aus dem Ofen etwas herausragte. Das Metall schied sich zuerst an den oberen, kälteren Stellen des Kolbens in Form eines grauen Pulvers, und erst später — an den wärmeren Stellen — in Form schöner Kristalle und sechseckiger Plättchen ab. Zur Darstellung der Einkristalle wurden nur diese grösseren Kristalle, also die mittleren Fraktionen, verwandt. Dieses, durch einmalige Sublimation gewonnene Zink, war schon so rein, dass es sich nur äusserst langsam in verdünnten Säuren löste.

Die Einkristalle wurden durch langsame Erstarrung der Schmelze, von einer Spitze ausgehend, dargestellt. Das Verfahren ist zuerst von Tammann beschrieben und dann eingehend von Bridgman[2]) ausgearbeitet worden. Es wurde folgendermassen durchgeführt (Fig. 1).

Das Metall wurde in ein Glasrohr *a*, dessen ein Ende zu einer Spitze ausgezogen worden war, gebracht, das Glasrohr evakuiert, abgeschmolzen, an den Nickelfaden *b* gehängt und in die Mitte des Ofens *c* hineingelassen, dessen Temperatur auf etwa 80° über dem

---

[1]) Mylius und Fromm, Z. anorg. Ch. **9**, 144. 1895. [2]) Bridgman, Pr. Nat. Acad. Washington **60**, 305. 1925. Siehe auch McLennan, R. Ruedy und E. Cohen, Pr. Roy. Soc. **121**, 9. 1928. I. Obreimow und L. Schubikow, Z. Physik **25**, 31. 1924.

Schmelzpunkt des Zinks konstant gehalten wurde. Dabei wurde Sorge getragen, dass das flüssige Metall die Spitze des Glasrohres ausfüllte, denn nur in diesem Fall bildete sich dort ein einziger Kristallkeim, der dann bei der Abkühlung durch die Schmelze weiter wuchs. Die Abkühlung des Rohres von unten nach oben wurde dadurch bewirkt, dass man es langsam durch den Ofen von oben nach unten gehen liess. Letzteres kann mit Hilfe eines Uhrwerkes erreicht werden, man kann es aber auch einfacher, mit Hilfe tropfenden Wassers, wie auf der Zeichnung gezeigt, erreichen. Der Schwimmer *d* hebt sich und senkt dadurch das Glasrohr *a* sobald man in das Gefäss *e* Wasser mit Hilfe des Hahnes *f* aus einer Flasche mit konstantem Niveau tropfen lässt. Die Durchgangsgeschwindigkeit des Glasrohres durch den Ofen betrug in der Regel 1,5 cm pro Stunde. Auf diese Weise liessen sich auch grössere Zinkeinkristalle ziemlich leicht darstellen.

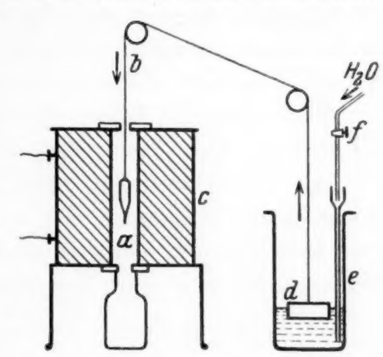


Fig. 1. Anordnung zur Darstellung von Einkristallen.

Über die Lage des Einkristalls im Glasrohr, dessen Eigenschaften und über die Verteilung der noch in der Schmelze vorhandenen Beimengungen im wachsenden Kristall, ist schon an anderer Stelle berichtet worden[1]).

2. Potentialmessungen an verschiedenen Flächen der Einkristalle.

a) Gleichgewichtspotentiale.

Aus einem Einkristall, gezüchtet aus *Zn* „Kahlbaum", wurden drei Parallelepipede so geschnitten, dass der einen etwa 0,5 cm² grossen Fläche eines jeden Stücks bestimmte kristallographische Indizes zukamen[2]). Jedes Kristallstück wurde an einen Draht gelötet, letzterer zwecks Isolation durch ein Glasrohr geführt und mit Picein eingekittet. Desgleichen wurden alle übrigen Flächen des angelöteten Kristalls, mit Ausnahme der zu untersuchenden, mit Picein als Isolationsmasse bedeckt. Es gelangten immer folgende vier Flächen zur Untersuchung: die hexagonale Basisfläche (0 0 0 1), das Prisma

[1]) M. Straumanis, Z. anorg. Ch. **180**, 1. 1929. [2]) Über die Bestimmung der Orientierung des Kristalls im Stück siehe Z. anorg. Ch. **180**, 1. 1929.

I. Stellung $(1\,0\,\bar{1}\,0)$, das Prisma II. Stellung $(1\,1\,\bar{2}\,0)$ und ausserdem noch zum Vergleich eine polykristalline Fläche. Die Basisfläche wurde als natürliche Fläche, wie man sie beim Brechen des Zinkeinkristalls bei der Temperatur der flüssigen Luft erhält, und auch als künstlich dargestellte verwandt. Die Prismenflächen konnten nur als künstlich dargestellte erhalten werden. Es erfolgte dieses in der Weise, dass man den Kristall in bestimmter Richtung schnitt, die Schnittfläche mit immer feineren Feilen so lange bearbeitete, bis sie ein glattes, blankes Aussehen erhielt. Die betreffenden Winkel wurden dabei unter dem Mikroskop kontrolliert.

Alle vier Elektroden wurden in einem Halter befestigt und gleichzeitig in ein Becherglas, das sich im Thermostaten von 25° befand, zur Messung der elektromotorischen Kräfte gebracht. Es wurde immer durch Kompensation die EMK folgender Kette gemessen:

$$Zn \mid {}^1/_2 \text{ norm. } ZnSO_4 \mid 3{\cdot}5 \text{ norm. } KCl \mid 1 \text{ norm. } KCl,\ HgCl \mid Hg.$$

Die Anordnung war dabei so gewählt, dass man das Potential der einzelnen Zinkelektroden (Kristallflächen) bequem nacheinander gegen die Normalelektrode messen konnte. Da es sich in diesen Messungen nicht um die absoluten Grössen der Potentiale handelt, sondern um Unterschiede der einzelnen Kristallflächen, so sind an den Zahlen keinerlei Korrekturen angebracht.

In der Tabelle 1 findet man die Resultate einer Messungsreihe. Durch Abzug von 286 Millivolt sind die Potentiale der Elektroden auf die Wasserstoffnormalelektrode reduziert worden. Während der Dauer des Versuchs wurde die Luft nicht abgeschlossen. Es sind in der Tabelle ausserdem noch die Potentiale von Zinkamalgam (mit *Zn* als Bodenkörper), einer anderen Messungsreihe entnommen, zum Vergleich angeführt.

Die Zahlen zeigen, dass das Potential der drei Kristallflächen schon nach 2 Stunden mit dem des Polykristalls zusammenfällt (die dritte Stelle ist auf Kosten der vierten abgerundet).

Nach längerer Zeit ändern sich die Potentiale, indem sie edleren Werten zustreben, wie das schon bekannt ist, und unterscheiden sich untereinander um einige Millivolt (nach 20 Stunden). Die Oberflächen der Elektroden sind dabei etwas heller geworden.

Da nun das Anlöten der Kristalle und des Polykristalls bereits nach Fertigstellung der Oberfläche erfolgte, so ist es möglich, dass man in der Oberflächenschicht rekristallisiertes Material besitzt und

Tabelle 1. Potentiale (ε_h) der Flächen (0 0 0 1), (1 0 $\bar{1}$ 0), (1 1 $\bar{2}$ 0), eines Polykristalls und von *Zn*-Amalgam in $^1/_2$ norm. $ZnSO_4$ in Millivolt (das negative Vorzeichen ist fortgelassen) bei 25°. Umdrehungen des Rührers 250 in der Minute. *t* ist die Zeit in Minuten seit Anfang des Versuchs.

t	(0001)	(10$\bar{1}$0)	(11$\bar{2}$0)	Polykristall	*Zn*-Amalgam
0	777	776	774	776	787
30	783	781	781	782	789
90	781	780	781	780	789
120	780	780	780	780	789
280	780	780	780	779	789
300	780	780	780	780	—
330	780	780	780	780	—
450	780	779	780	778	—
Über Nacht in demselben Gefäss gelassen.					
1290	777	774	774	774	788
1320	777	774	774	774	788
1350	777	774	774	774	788
Anodisch in $^1/_2$ norm. *HCl* 1·5 Minuten bearbeitet (~ 80 Milliampere).					
1380	778	778	780	781	788
1410	780	780	780	781	788
1440	782	782	781	781	788
1470	782	782	781	782	—
1500	782	782	781	782	—
Anodisch in 2 norm. *HCl* 1 Minute bearbeitet (~ 500 Milliampere).					
1530	780	780	780	782	—
1560	782	782	783	783	—
1710	783	781	781	782	—
$Zn(OH)_2$ zur Lösung hinzugefügt.					
1740	783	781	781	783	788
1770	783	781	781	783	788
H_2 unter Luftabschluss hineingeführt.					
0	780	—	—	—	788
30	783	—	—	—	788
60	786	—	—	—	788
240	788	—	—	—	788
630	788	—	—	—	788

folglich auch die gleichen Potentiale erhält. Es wurden deshalb die Elektroden zur Entfernung der Oberflächenschicht aus dem Versuchsgefäss genommen, nacheinander in $^1/_2$ norm. *HCl* gestellt und durch ein Amperemeter 1·5 Minuten lang mit einem Platinblech ver-

bunden, das sich ebenfalls in demselben Gefäss befand. Das Zink ging dabei anodisch in Lösung (H_2 entwickelte sich am Pt), die Stromstärke betrug etwa 80 Milliamp. pro Quadratzentimeter. Die Struktur der einzelnen Flächen, mit Ausnahme der des Polykristalls, war nicht zu sehen. Nach Abspülen in destilliertem Wasser wurden die Elektroden von neuem ins Versuchsgefäss gebracht und die Messungen fortgesetzt. Die Tabelle zeigt, dass die Potentiale der vier Flächen auch nach 2 Stunden nur wenig voneinander abweichen. Es konnte allerdings vorkommen, dass durch diese anodische Behandlung die rekristallisierte Schicht noch nicht ganz abgetragen worden war, und es wurde deshalb der Versuch mit einer Stromdichte von 500 Milliamp. pro Quadratzentimeter in 2 norm. HCl wiederholt. Die Elektroden besassen jetzt ein schönes, blankes Aussehen, die Struktur der Kristalle war deutlich zu erkennen, die gemessenen Potentiale aber unterschieden sich nicht wesentlich von denen der nach der ersten Ätzung erhaltenen. Um überzeugt zu sein, dass die $ZnSO_4$-Lösung neutral ist, wurde $Zn(OH)_2$ hinzugefügt.

Bekanntlich erhält man die beständigsten Potentiale an Metallelektroden, wenn die Bestimmungen unter Luftabschluss ausgeführt werden. Es wurde deshalb das Elektrodengefäss gegen Luft abgeschlossen und Wasserstoff durch den Elektrolyten geleitet. Das Potential der Elektroden wurde immer negativer und erreichte nach etwa 2 Stunden das Potential des Zinkamalgams. Die Potentiale der einzelnen Elektroden unterschieden sich dabei nur um weniger als 1 Millivolt[1]). In der Tabelle sind deshalb nur die Zahlen für die Basisfläche und das Amalgam angeführt.

Ähnliche Versuche, wie in der Tabelle 1 angegeben, wurden mehrere durchgeführt, und zwar sowohl mit denselben Elektroden, deren Oberfläche durch Schleifen wiederhergestellt worden war, als mit solchen, die aus einem anderen Einkristall dargestellt waren. Das Resultat war immer dasselbe: Das Potential der einzelnen Kristallflächen schwankte nach den einzelnen Bearbeitungen der Oberflächen (auch nach dem Ätzen im halb konzentrierter HCl) um einige Millivolt (bei Luftzutritt), es konnte aber in diesen Schwankungen keine Regelmässigkeit erkannt werden. Es ist deshalb anzunehmen, dass

---

[1]) Nach Lewis-Randall (Thermodynamik, S. 360. 1927) unterliegen die Elektroden aus demselben Material, besonders bei festen Metallen, immer einigen Schwankungen, was auf die Verschiedenheit des physikalischen Zustandes zurückzuführen sei (ungleiche Deformation, Spannungen).

beliebige künstlich hergestellte Kristallflächen eines Zinkeinkristalls, gegen neutrale Zinksulfatlösung immer denselben Mittelwert des Potentialsprunges aufweisen und mit dem des Polykristalls zusammenfallen. Die Befunde ANDERSONS[1]) können somit nicht bestätigt werden.

b) Auflösungspotentiale.

Die konstantesten Werte für das Potential des Zinks erhält man also in neutraler Zinksalzlösung, die mit Wasserstoff gesättigt ist. Diese Werte vermindern sich aber sofort, wenn ins Versuchsgefäss Luft oder Sauerstoff eingeleitet wird und noch in stärkerem Masse, wenn dem Elektrolyten eine Säure hinzugesetzt wird. Die Versuche mit Säurezusatz wurden sowohl an der Luft wie in einer Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Ein Versuch, der bei Luftzutritt unternommen wurde, ist hier als Tabelle 2 angeführt. Die

Tabelle 2. Messung elektromotorischer Kräfte verschiedener Einkristallflächen und von Zinkamalgam in $^1/_2$ norm. $ZnSO_4$ in Gegenwart von H_2SO_4 bei 25°. Umdrehungen des Rührers 250 in der Minute.

t	(0001)	(10$\bar{1}$0)	(11$\bar{2}$0)	Polykristall	Zn-Amalgam
0	782	778	778	778	788
Der Elektrolyt ist in bezug auf H_2SO_4 0·001 norm.					
10	768	750	748	744	788
20	765	747	738	720	788
30	740	740	731	719	788
Der Elektrolyt ist in bezug auf H_2SO_4 0·002 norm.					
40	728	722	721	713	788
50	728	721	723	711	788
Der Elektrolyt ist in bezug auf H_2SO_4 0·01 norm.					
60	717	707	711	701	—
80	715	707	711	701	—
90	715	709	711	701	—
Der Elektrolyt ist in bezug auf H_2SO_4 0·1 norm.					
100	717	711	715	705	—
110	721	713	717	713	—
120	721	715	717	713	—

[1]) P. A. ANDERSON, Nature **123**, 49. 1929. Siehe auch M. STRAUMANIS, Nature **124**, 56. 1929.

vier Flächen gelangten in demselben Gefäss zur Messung, die Werte für Zinkamalgam sind wieder einer anderen Messungsreihe entnommen worden.

Nachdem die Elektroden in der Zinksulfatlösung konstante Werte angenommen hatten, wurde ins Versuchsgefäss eine so bemessene Menge von H_2SO_4 hineingeführt, dass die Lösung in bezug auf Schwefelsäure 0·001 äquivalent normal wurde und dann die elektromotorischen Kräfte der Ketten kontrolliert. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, genügt

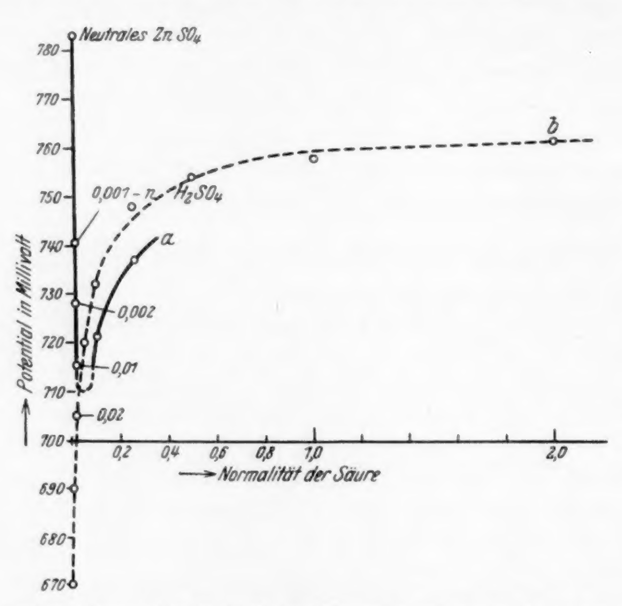


Fig. 2. Potentialänderung des Zinks beim Übergang von neutraler zu saurer Lösung (Kurve *a*). Potentialänderung des Zinks in nur saurer Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration der H_2SO_4 (gestrichelte Kurve *b*).

schon eine 0,001 norm. H_2SO_4, um die Potentiale der Zinkelektroden (mit Ausnahme des Amalgams) zu beträchtlich edleren Werten (über 40 Millivolt) zu verschieben. Die Werte schwanken dabei ausserordentlich stark, so dass es Mühe bereitet die EMK der Ketten bei der Messung zu kompensieren. Das gleiche lässt sich beobachten, wenn die Säure in der Zinksulfatlösung 0·002 bis 0·01 norm. ist. Aus diesem Beispiel ist ersichtlich, dass die Formel von Nernst nur auf Gleichgewichtsfälle angewandt werden darf, denn die Elektrodenpotentiale, die man sogar in schwach angesäuerten Lösungen erhält,

entziehen sich jeder Berechnung durch die genannte Formel (wenigstens beim *Zn*[1])].

Ist die Konzentration der Säure in der Lösung grösser als 0·1 norm., so ändert sich das Bild: die Elektrodenpotentiale nehmen konstantere Werte an und werden von neuem unedler. Es geht also beim Übergang von neutraler Zinksulfatlösung zu immer stärker angesäuerten, das Potential des Zinks durch ein Minimum. In der Fig. 2 ist das an der ausgezogenen Kurve *a* ersichtlich (Mittelwerte aller vier Elektroden).

Werden dagegen die Messungen nur in saueren Lösungen ausgeführt, so wird das Potential des Zinks mit steigender Konzentration der Säure immer unedler und nähert sich zuletzt einem Grenzwert (Fig. 2, Kurve *b*). Die Zeichnung zeigt, dass beide Kurven sich bei etwa 0·02 norm. H_2SO_4 überschneiden, und dass von dort an auch die Kurve *a* unedlere Werte anzunehmen beginnt.

Über die Änderung der Potentiale aller vier Elektroden gibt Tabelle 3 Aufschluss.

Tabelle 3. Potentiale der Kristallflächen des *Zn* in Abhängigkeit von der Normalität der H_2SO_4 bei 25°. Umdrehungen des Rührers 250 in der Minute.

Normalität der H_2SO_4	(0 0 0 1)	$(1 0 \bar{1} 0)$	$(1 1 \bar{2} 0)$	Polykristall
0·001	672	670	648	667
0·002	664	656	642	656
0·01	690	685	676	687
0·02	711	705	697	705
0·05	729	729	720	727
0·1	739	741	732	740
0·25	752	755	747	753
0·5	754	759	754	762
1·0	758	763	758	766
2·0	762	763	762	768

Die Zahlen zeigen, dass besonders bei niedrigeren Konzentrationen der Säure die (0 0 0 1)-Fläche ein unedleres Potential als die übrigen Flächen annimmt. Die Reihenfolge der Potentiale ist in verdünnter Säure ungefähr $(0 0 0 1) > (1 0 \bar{1} 0) > (1 1 \bar{2} 0) >$ Polykristall, doch vermindern sich die Unterschiede in H_2SO_4 stärkerer Konzentration erheblich. Da nun der Versuch in jeder Säurekonzentration

[1]) Vgl. hierzu W. PALMAER, Corrosion of Metals I (Ing. Vet. Akad. Handl. **93**, 16. 1929).

nur eine $^1/_2$ Stunde dauerte, so wurden zahlreiche Versuche angestellt, um zu erfahren, ob sich vielleicht nach längerer Zeit auch in stärkeren Säuren doch nicht Potentialunterschiede zwischen einzelnen Flächen der Kristalle ausbilden. Es sei hier ein Versuch als Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4. Potentiale von Kristallflächen in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 bei 25° in Abhängigkeit von der Zeit. Sublimiertes Zn. Umdrehungen des Rührers 250 in der Minute. Die Elektroden wurden vor dem Versuch in konzentrierter HCl geätzt.

t	(0001)	$(10\bar{1}0)$	$(11\bar{2}0)$	Polykristall
0	—	—	—	—
10	761	750	737	752
70	756	735	733	737
90	748	732	731	731
150	732	722	727	724
210	728	724	724	721
420	719	715	715	713
450	718	716	717	716
480	717	716	717	715
510	715	715	714	713
540	715	714	714	713

Nach Ätzung der Elektroden in stärkeren Säuren ergeben sich zu Anfang immer Unregelmässigkeiten, die sich dann mit der Zeit vermindern. Die Tabelle zeigt deutlich, dass die Potentiale aller Elektroden im Laufe der Zeit edler werden und sich zugleich einander nähern. Man kann deshalb sagen, dass dem Zink in Säuren kein definiertes Potential zukommt, denn es hängt ausser der Vorbehandlung auch von der Dauer des Versuchs ab.

Ähnlich der Wirkung verdünnter Säuren auf das Potential des Zinks in neutralen Zinksalzlösungen ist die des Sauerstoffs. Die Messungen wurden nur an einer Elektrode (der Basisfläche) und in einem gegen die Luft abgeschlossenen Gefäss durchgeführt. Man konnte ins Gefäss mit dem Elektrolyten ($^1/_2$ norm. $ZnSO_4$) abwechselnd Wasserstoff oder Sauerstoff einleiten, das Rühren der Flüssigkeit wurde dabei durch das strömende Gas besorgt. Zuerst wurde Wasserstoff eingeleitet, es stellte sich dabei im Laufe von etwa 2 Stunden das Potential —788 Millivolt ein, wurde jetzt aber Sauerstoff eingeleitet, so nahm die Elektrode sofort einen um 15 Millivolt edleren Wert an: —773 Millivolt. Wurde jetzt von neuem Wasserstoff durchgeleitet, so dauerte es etwa 3 Stunden, bis das Potential —788 Millivolt wieder erreicht wurde. Die Zinkamalgamelektrode dagegen ändert

unter diesen Umständen ihren Wert fast garnicht. Noch grösser ist der Sauerstoffeinfluss, im Falle des reinen Zinks, wenn der Elektrolyt angesäuert ist; es spielt dann auch das Rühren eine grosse Rolle[1]). Die Resultate der Versuche sind kurz in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5. Potential der (0 0 0 1)-Fläche in neutraler und angesäuerter $^1/_2$ norm. Zinksulfatlösung, gesättigt mit H_2 oder O_2.

Elektrolyt	Wasserstoff		Sauerstoff	
	mit Rührung	ohne Rührung	mit Rührung	ohne Rührung
$ZnSO_4$ neutral	787	788	772	773
$ZnSO_4$ + 0·0005 norm. H_2SO_4	781	788	—	—
$ZnSO_4$ + 0·001 norm. H_2SO_4 .	775	780	—	—
Über Nacht gestanden	774	778	—	—
$ZnSO_4$ + 0·002 norm. H_2SO_4 .	770	775	733	770
$ZnSO_4$ + 0·01 norm. H_2SO_4 .	763	774	741	769

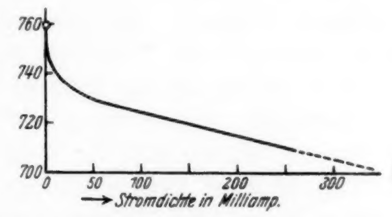


Fig. 3. Abhängigkeit des Potentials des sich anodisch lösenden Zinks von der Stromdichte.

Es fragt sich nun, wie der Einfluss von Säuren, von Wasserstoff und von Sauerstoff auf das Potential des Zinks zu deuten ist, zumal es wenig wahrscheinlich ist, dass sich die Gase in diesem Fall elektromotorisch betätigen. Eine befriedigende Erklärung der ganzen Sachlage gewinnt man, wenn man annimmt, dass das Potential des Zinks unter anderem noch eine Funktion von dessen Auflösungsgeschwindigkeit ist[2]). Es konnte nämlich festgestellt werden, dass bei Strombelastung einer Zinkelektrode deren Potential von der Stromdichte abhängig ist. Bei höheren Stromdichten kann diese Abhängigkeit in eine gerade Linie übergehen [Fig. 3[3])].

[1]) Es stellt sich beim Rühren immer ein edleres Potential ein. [2]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physikal. Ch. 128, 377. 1927. [3]) Solche Kurven erhält man nur mit sehr reinem Zink, werden jedoch die Messungen an schneller sich lösenden Platten (also an unreinem Zn) ausgeführt, so erhält man gerade Linien.

Eine Zinkelektrode, die in eine Zinksulfatlösung taucht, wird deshalb erst dann ihr höchstes (unedelstes) Potential annehmen, wenn ihre Auflösungsgeschwindigkeit gleich 0 sein wird. Da nun auch die neutrale Zinksulfatlösung in gewissem Grade hydrolytisch gespalten ist, so befindet sich, wenn auch eine geringe Menge, Schwefelsäure in der Lösung. Diese Schwefelsäure wirkt nun auf die Zinkelektrode lösend ein. Der Wasserstoff, der sich bei diesem Prozess bildet, kann sich jedoch an der glatten Oberfläche des Kristalls, wegen der hohen Überspannung am Zink, nur schwer entwickeln. Die geringen Mengen von Sauerstoff, die sich im Elektrolyten gelöst befinden, wirken depolarisierend und beschleunigen die Auflösung des Zinks, was mit einer starken Änderung des Potentials (besonders in der Nähe des Gleichgewichtspunktes) verbunden ist. Wird nun der Sauerstoff durch Wasserstoff verdrängt, so nimmt allmählich die depolarisierende Wirkung des Sauerstoffs ab, was eine längere Zeit beansprucht (da ja noch die geringsten Spuren wirken können), es vermindert sich die Auflösungsgeschwindigkeit, wodurch das Potential des *Zn* wieder unedler wird. Dieses Ansteigen des Potentials dauert so lange, bis sich kein Sauerstoff mehr in der Lösung befindet und letztere dabei noch vollständig neutral ist. Zinkamalgam verhält sich dagegen anders: der hohen Wasserstoffüberspannung wegen wird sich an der glatten Fläche, auch in schwach sauerer Lösung, kein Wasserstoff entwickeln und deshalb auch keine Auflösung vorhanden sein. Es ist daher verständlich, dass das Amalgam auch in sauren Zinksulfatlösungen sein unedelstes Potential annimmt, das sich wenig beim Durchleiten von Wasserstoff oder Sauerstoff ändert.

Wird jetzt zu einer mit Wasserstoff gesättigten Zinksulfatlösung, die sich mit einer Zinkelektrode im Gleichgewicht befindet, etwas Säure hinzugefügt, so treten natürlich alle beschriebenen Erscheinungen ein, da sich die Elektrode zu lösen beginnt. Der Einfluss des Sauerstoffs wird in diesem Fall aber noch grösser sein, da die Elektrode die Gelegenheit hat sich noch schneller zu lösen, wenn der Wasserstoff depolarisiert wird. Befindet sich der Elektrolyt in Ruhe, so fängt das Potential von neuem an, wegen abnehmender Auflösungsgeschwindigkeit unedler zu werden. Letzteres tritt aus dem Grunde ein, weil die Konzentration der Säure und des Sauerstoffs an der Grenzfläche mit der Zeit sich vermindert, wodurch aber die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks fällt und das Potential steigt. Bei weiterer Dauer des Versuchs hängt dann das Potential von der Diffusions-

geschwindigkeit der für die Reaktion nötigen Produkte ab. Wird jetzt der Elektrolyt durchgerührt, so vergrössert sich die Diffusion usw. und das Potential fällt, wie das aus Tabelle 5 zu sehen ist.

Der Umstand, dass bei weiterem Hinzufügen von Säure zur Zinksulfatlösung das Potential des Zinks von neuem zu steigen beginnt (siehe Fig. 2, Kurve *a*), ist schwerer zu erklären und es muss einstweilen Abstand davon genommen werden.

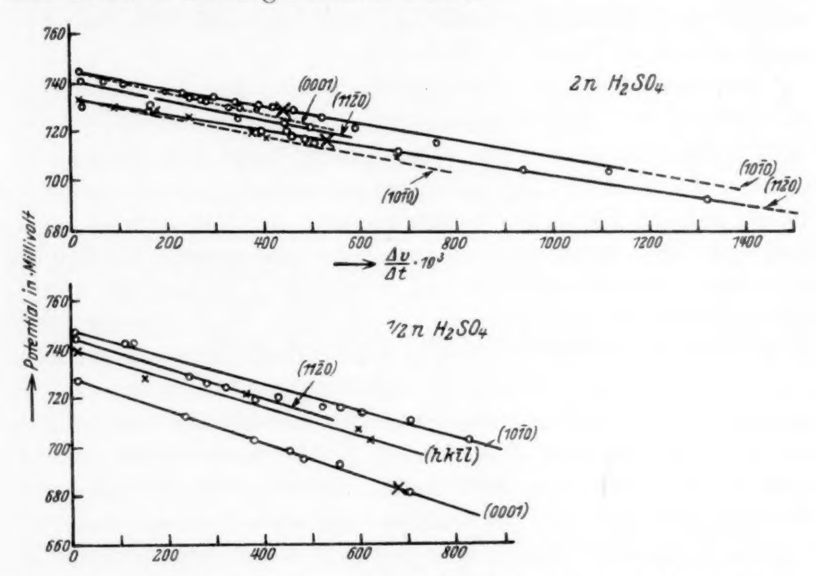


Fig. 4. Abhängigkeit des Potentials der Flächen (0 0 0 1), $(1\,0\,\bar{1}\,0)$, $(1\,1\,\bar{2}\,0)$ und $(\bar{h}\,k\,\bar{i}\,l)$ von der Auflösungsgeschwindigkeit in 2 norm. und $^1/_2$ norm. Schwefelsäure.

Die Tatsache, dass mit grösseren Auflösungsgeschwindigkeiten beginnend $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3 \simeq 50\right)$ das Potential des sich lösenden Zinks umgekehrt proportional der Geschwindigkeit ist, wurde auf folgende Weise bewiesen. Bekanntlich besitzt das Zink bei seiner Auflösung eine Induktionsperiode, worauf dann die Periode der maximalen Auflösungsgeschwindigkeit folgt. Man kann also hier die verschiedenen Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit bequem verfolgen. Misst man zugleich auch noch die zugehörigen Potentiale, so hat man die Abhängigkeit des Potentials des sich lösenden Zinks von der Auflösungsgeschwindigkeit in der Hand. Die Versuche wurden an drei verschiedenen kristallographischen Flächen eines Einkristalls, darge-

stellt aus Zink „Kahlbaum", in 2 norm. Schwefelsäure und an vier Flächen eines Kristalls aus sublimiertem Zink ($^1/_2$ norm. Schwefelsäure), der Nickelsulfat hinzugefügt worden war, durchgeführt. Die Versuchsanordnung ist weiter unten (S. 178) beschrieben. In Fig. 4 findet man die Abhängigkeit des Potentials der sich lösenden Kristallfläche von der Auflösungsgeschwindigkeit desselben graphisch dargestellt. Die Geschwindigkeiten sind in $cm^3 \cdot 10^3$ (= mm^3) H_2 in der Minute pro Quadratzentimeter der sich lösenden Oberfläche angegeben.

Aus den Figuren ist deutlich erkennbar, dass die Abhängigkeit eine lineare ist. Die Abweichungen vom Mittelwert überschreiten nicht 3 Millivolt (siehe weiter unten Tabelle 6 und 7, S. 180 und 181). In allen Versuchen ist die Auflösungsgeschwindigkeit eine verhältnismässig geringe. Es wurde deshalb versucht, die Zinkelektrode ausserdem noch durch Strom anodisch zu belasten und zugleich das Potential zu messen. Dieses wurde erreicht, indem die Zinkelektrode über ein Milliamperemeter und Widerstand mit einem 4 cm^2 grossen Platinblech, das sich in demselben Gefäss in 2 cm Entfernung von der Anode befand, verbunden wurde und die Auflösungsgeschwindigkeit der Zinkelektrode durch die gesamte entwickelte Wasserstoffmenge gemessen wurde. Es gelang auf diese Weise, die Geschwindigkeit zwei- bis dreifach zu vergrössern. Die Stellen, an denen die Strombelastung einsetzte, sind auf den Zeichnungen mit einem $\times$ bezeichnet. Die Potentiale, die unter Strombelastung gemessen wurden, befinden sich mit denen ohne Strombelastung auf einer geraden Linie. Es ist demnach ganz einerlei, wie die Auflösung des Zinks in Säuren erfolgt, ob durch Selbstauflösung oder anodische Auflösung[1]), die Potentiale der sich lösenden Elektroden zeigen immer dieselbe quantitative Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Auflösung. Bezeichnet man mit ε'_1 [2]) das Potential des sich lösenden Zinks, mit ε' das Potential desselben während des Anfangs der Auflösung und mit $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ die Auflösungsgeschwindigkeit, so drückt die Formel

$$\varepsilon'_1 = \varepsilon' - k \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t}$$

den Zusammenhang zwischen diesen Grössen aus. Die Konstante ist

[1]) Allerdings nur in dem Falle, wenn das Zink schon eine Selbstauflösung besitzt. [2]) Das Auflösungspotential ε' zum Unterschied vom Gleichgewichts potential ε (desgleichen ε'_h und ε_h, oder ε'_c und ε_c).

von den Einheiten, in denen $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ und ε' ausgedrückt wird, von der Natur und von der Konzentration der Säure abhängig und kann aus der Neigung der Geraden gegen die Koordinaten berechnet werden.

Drückt man ε' in Millivolt, $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ in Kubikmillimetern pro Minute aus, so lässt sich k zu folgenden Grössen bestimmen:

Man erhält für die Fläche	(0001)	$k = 0{\cdot}0333$	(und 0·0386)
„ „ „ „ „	$(10\bar{1}0)$	$k = 0{\cdot}0333$	(und 0·0314)
„ „ „ „ „	$(11\bar{2}0)$	$k = 0{\cdot}0320$	(und 0·0314)
		Mittelwert = 0·0323	± 0·0010

Bei der Auflösung der Kristallflächen in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure in Gegenwart von Nickelsulfat erhält man dagegen

für	(0001)	$k = 0{\cdot}0680$	
„	$(10\bar{1}0)$	$k = 0{\cdot}0547$	
„	$(11\bar{2}0)$	$k = 0{\cdot}0614$	
„	$(hk\bar{i}l)$	$k = 0{\cdot}0620$	(Pyramidenfläche III. Stellung)
		Mittelwert 0·0615 ± 0·0066	

Man findet also bei der Auflösung der einzelnen Kristallflächen in 2 norm. Schwefelsäure für k den Mittelwert gleich 0·0323 und in $^1/_2$ norm. Säure den Wert 0·0615. Diese Werte nehmen, wie es scheint, immer mehr zu, je verdünnter die Säure ist. Das bedeutet, dass in verdünnten Säuren das Auflösungspotential des Zinks viel stärker von der Lösungsgeschwindigkeit abhängig ist als in konzentrierteren. Die angeführten Zahlenwerte von k, erhalten mit einer Säure bestimmter Konzentration, unterscheiden sich voneinander wenig. Daraus kann man schliessen, dass die Abhängigkeit des Potentials von der Auflösungsgeschwindigkeit an allen Flächen des Zinkeinkristalls dieselbe ist. Aus der Fig. 4 ist ersichtlich, dass die geraden Linien fast parallel zueinander verlaufen, jedoch nicht zusammenfallen. Dieses bedeutet nun, dass auch bei derselben Auflösungsgeschwindigkeit die Potentiale der einzelnen Kristallflächen sich voneinander unterscheiden. Es kann jedoch aus diesen Unterschieden keine gesetzmässige Abhängigkeit des Potentials von der Lage der Fläche im Kristall abgelesen werden, vielmehr scheint es, dass die Grössen sich um einen Mittelwert häufen. Es kann jetzt auch eine früher beobachtete Tatsache, nämlich das Fallen des Potentials des Zinks in sauren Lösungen, durch zunehmende Auflösungsgeschwindigkeit der

Elektrode mit der Zeit, erklärt werden. Tabelle 4 (S. 170) zeigt aber, dass besonders in den ersten Stunden der Potentialmessung die (0 0 0 1) ein höheres Potential besitzt als (1 0 $\bar{1}$ 0) usw., sich aber nach längerer Zeit immer mehr nähern. Auch dieses ist verständlich, denn die (0 0 0 1) besitzt eine längere Induktionsperiode (siehe unten S. 180) als (1 0 $\bar{1}$ 0), diese wieder eine längere als (1 1 $\bar{2}$ 0), erreichen aber nach längerer Zeit ungefähr gleiche Auflösungsgeschwindigkeiten, was mit einer Annäherung der Potentiale verbunden ist.

Es sei noch zuletzt die Beobachtung erwähnt, dass sofort nach Unterbrechung der anodischen Auflösung der Zinkelektrode, sich nicht das frühere Potential einstellt, sondern ein höheres, unedleres, das dann mit der Zeit allmählich abklingt und sich dem früheren nähert (Fig. 5).

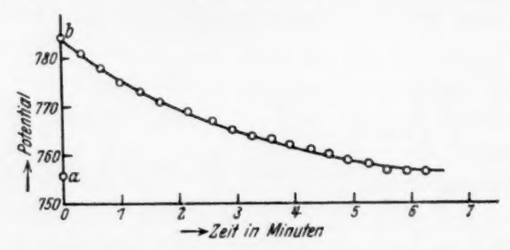


Fig. 5. Abklingen des Potentials des Zinks nach Unterbrechung der anodischen Auflösung. *a* = Potential vor dem Stromschluss, *b* = nach der Stromunterbrechung.

Bei sehr reinen Zinksorten klingt dieses Potential etwa in 7 Minuten ab; bei unreineren, die sich in der sauren Lösung besser auflösen — jedoch viel schneller. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Quadrantenelektrometers durchgeführt.

Da man beim Einschalten des Stromes die elektrische Doppelschicht vernichtet, so könnte man das höhere Potential und dessen Abklingen nach Unterbrechung des Stromes, wohl mit der Neuausbildung der genannten Schicht in Zusammenhang bringen[1]).

3. Auflösungsgeschwindigkeit von Zinkeinkristallflächen in H_2SO_4.

Obgleich die einzelnen Kristallflächen sich untereinander wie in neutralen, so auch in sauren Lösungen elektromotorisch gleich verhalten, ist die Auflösungsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen wider Erwartung nicht gleich, wie man sich durch einen einfachen Versuch überzeugen kann. Nimmt man nämlich einen runden Kristall-

[1]) Vgl. Bennewitz und Schulz, Z. physikal. Ch. **124**, 115. 1926.

stab aus *Zn* „Kahlbaum“, der so orientiert ist, dass die hexagonale Achse senkrecht zur Stabachse steht und löst dann diesen Stab eine Zeitlang z. B. in verdünnter Schwefelsäure, so ist der Schnitt, senkrecht zur Stabachse, kein Kreis mehr, sondern eine Ellipse. Diese elliptische Form kommt dadurch zustande, dass sich die Basisfläche, die senkrecht zur grossen Achse der Ellipse steht, am langsamsten löst, schneller jedoch die Pyramiden- oder Prismenflächen, (letzteren stehen senkrecht zur kleinen Achse). Ein ähnlicher, aber vollkommenerer Versuch wurde von Aminoff[1]) an einer Zinkeinkristallkugel, auf der sich ja theoretisch alle möglichen Kristallflächen befinden, durchgeführt. Beim Auflösen einer solchen Kugel bildete sich ein Auflösungskörper aus, an dem folgende Reihe der vektoriellen Lösungsgeschwindigkeiten festgestellt werden konnte:

$$(1\,1\,\bar{2}\,1) > \begin{matrix}(1\,1\,\bar{2}\,0)\\(1\,0\,\bar{1}\,0)\end{matrix} > (1\,0\,\bar{1}\,1) > (0\,0\,0\,1).$$

Da nun auf solch einer Einkristallkugel alle Flächen miteinander zusammenhängen und verhältnismässig klein sind, so wurde versucht, ob sich auch dieses Resultat an grossen Flächen in mehr definierten Umständen bestätigen lässt.

Aus einem grossen Zinkeinkristall, dargestellt aus sublimiertem Material, wurden bestimmte Kristallflächen von 1 cm² Oberfläche geschnitten und dann der Auflösung in Säuren unterworfen. Es stellte sich aber heraus, dass sich solche Kristalle äusserst langsam, sogar in 6 norm. Schwefelsäure auflösen. Die Säure griff dabei nicht die ganze Fläche an, sondern nur einzelne Punkte. Es konnte in diesem Fall somit keine Rede von der Auflösungsgeschwindigkeit einer Fläche sein, und die Versuche wurden deshalb abgebrochen. Ähnliches erhält man bei der Auflösung in halb konzentrierter Salzsäure. Die Untersuchung musste deshalb mit unreinerem Material, das schneller von Säuren gelöst wird, fortgesetzt werden, wozu Einkristalle aus reinstem Zink „Kahlbaum“ gewählt wurden. Die aus solch einem Kristall hergestellten Flächen lösen sich schon genügend schnell in 2 norm. Schwefelsäure. Die Versuchskristalle, aus einem Stück geschnitten, mit bestimmter kristallographischer Fläche von einer 1 cm² grossen Oberfläche und 4—5 mm Dicke, wurden ebenso, wie schon auf der S. 163 beschrieben, zur Messung vorbereitet. In der Fig. 6 ist *a* die

---

[1]) Aminoff, Z. Krist. **65**, 23. 1927.

Elektrode mit dem Kristall, die in einem Gummistopfen befestigt ist, wobei letzterer gleichzeitig zum Abschluss des Versuchsgefässes mit Säure dient; *b* ist eine platinierte Platinelektrode von 4 cm² Oberfläche im Abstande von 2 cm vom Kristall, die zur Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit des Kristalls diente; *c* ist ein mit Säure gefüllter Heber, der die Herstellung der Kette mit der Normalkalomelelektrode über 3·5 Kaliumchlorid ermöglichte. Das Ende c_1 des Hebers ist druckdicht mit einer Kaliumchlorid-Agar-Agarlösung abgeschlossen, das andere Ende c_2 dagegen in eine Kapillare ausgezogen, deren Spitze

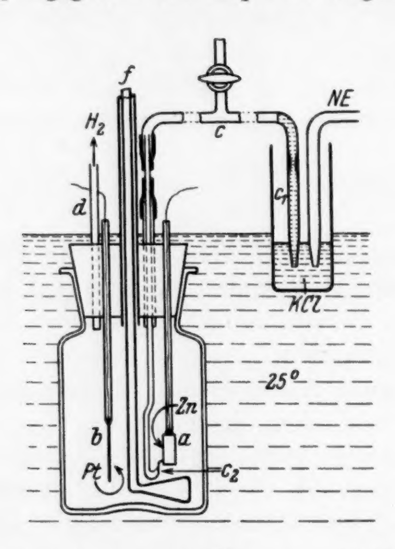


Fig. 6. Anordnung zur Auflösung von Zinkkristallen mit gleichzeitiger Potentialbestimmung.

gegen die Zinkkristallfläche gedrückt werden konnte; *d* ist eine Glasröhre, die zu den Gasmessbüretten führt, *f*, ein mit Quecksilberabschluss versehener Rührer, der 600 Umdrehungen in der Minute machte. Die Auflösungsversuche, deren Resultate zum Teil in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt sind, wurden an den Flächen $(0\,0\,0\,1)$, $(1\,0\,\bar{1}\,0)$, $(1\,0\,\bar{1}\,1)$, $(1\,1\,\bar{2}\,0)$ und $(h\,k\,\bar{i}\,l)$ durchgeführt. In der Tabelle ist *t* die Zeit in Minuten seit Anfang des Versuchs, $\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$ die Auflösungsgeschwindigkeit in Kubikmillimetern H_2 in der Minute pro Quadratzentimeter, ε_h', das gemessene Potential, ε_h' das nach der Formel auf S. 174 berechnete. Hatte die Kristallfläche die grösste

Lösungsgeschwindigkeit erreicht, so wurde sie noch mit Strom i (in Milliampere pro Quadratzentimeter) belastet. Von den Parallelversuchen ist nur $\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$ angeführt.

Tabelle 6. Auflösungsgeschwindigkeit der Flächen (0 0 0 1), (1 0 1 0), $(1\,1\,\bar{2}\,0)$ in 2 norm. Schwefelsäure bei 25°. *Zn* „Kahlbaum". Oberfläche der Kristalle 1 cm², anodisch geätzt. Umdrehungen des Rührers 600 in der Minute. Volum der Säure 200 cm³.

Versuch 4. (0 0 0 1).

t	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	ε'_h	ε'_h ber.
0	—	745	745
180	195	737	737·4
240	245	735	735·7
280	280	733	734·4
340	325	731	732·3
380	350	730	731·4
420	365	730	730·8
460	385	730	730·0

Versuch 5. $(1\,0\,\bar{1}\,0)$.

t	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	ε'_h	ε'_h ber.	i
—	—	745	744	—
60	106	740	740·5	—
140	230	736	736·4	—
200	340	733	732·8	—
240	390	732	731·2	—
330	410	731	730·5	—
360	420	—	—	—
370	400	—	—	—
380	400	731	730·8	—
400	400	—	—	—
410	400	—	—	—
420	380	—	—	—
425	460	730	729·2	9·6
440	380	731	731·2	—
450	520	726	727·5	20·8
465	420	731	730·2	—
475	560	722	725·0	40·0
490	760	716	719·0	73·8
505	1112	704	707·4	127·0

Versuch 8. $(1\,0\,\bar{1}\,0)$.

t	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$
0	—
40	125
120	282
180	350
240	—
300	—
360	400
370	400
380	380
400	395
—	—
420	400
—	—
440	385

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Versuch 9. $(1 1 \bar{2} 0)$. Versuch 6. $(1 1 \bar{2} 0)$.

t	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	ε'_h	ε'_h ber.	i	t	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
0	—	730	733	—	0	—
40	160	728	727·9	—	40	165
140	366	720	720·3	—	80	242
180	425	720	719·4	—	120	347
240	462	718	718·2	—	160	442
260	485	717	717·5	—	200	480
320	497	—	—	—	240	500
360	500	—	—	—	280	510
380	505	715	716·9	—	300	495
400	495	—	—	—	310	490
430	480	—	—	—	320	490
500	680	712	711·3	40·6	340	490
515	440	720	719	—	360	470
525	940	704	703	78·6		
535	460	720	718·3	—		
545	1320	692	691·4	296		
555	460	719	718·3	—		

Diese Lösungsversuche an Einkristallen unterscheiden sich durch nichts, ausser dem Aussehen der Oberfläche, von denen der Polykristalle. Nach einiger Zeit sammelt sich auch auf der Kristallfläche ein feiner, sich stetig vergrössernder, schwarzer Niederschlag, der das Zustandekommen der Induktionsperiode bedingt. Der Niederschlag bröckelt während der Versuche immer teilweise ab, was ein Schwanken der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Betrachtet man nun die maximalen Auflösungsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen, so findet man sie allerdings beinah auf jeder Fläche anders:

Fläche	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$ max.		Länge der Induktionsperiode	
$(0 0 0 1)$	—	385	—	460
$(1 0 \bar{1} 1)$	—	405	—	360
$(1 0 \bar{1} 0)$	420	410	360	365
$(1 0 \bar{1} 0)$	400		370	
$(1 1 \bar{2} 0)$	510	507	300	340
$(1 1 \bar{2} 0)$	505		380	

Die $(0 0 0 1)$ mit der geringsten Lösungsgeschwindigkeit hat die längste Induktionsperiode und umgekehrt die $(1 1 \bar{2} 0)$ mit der grössten Lösungsgeschwindigkeit die kürzeste. Die Reihenfolge der Flächen

mit fallender Lösungsgeschwindigkeit fällt ungefähr mit der von Aminoff gefundenen zusammen: $(1\,1\,\bar{2}\,0) > \begin{matrix}(1\,0\,\bar{1}\,0)\\(1\,0\,\bar{1}\,1)\end{matrix} > (0\,0\,0\,1)$. Für die Längen der Induktionsperioden gilt die umgekehrte Reihenfolge. Die Resultate fallen jedoch anders aus, wenn man einen Zinkkristall aus sublimiertem Zink dadurch in Lösung bringt, dass man der Säure das Salz eines edleren Metalls zur Beschleunigung der Reaktion hinzufügt.

Tabelle 7. Auflösungsgeschwindigkeit der Flächen (0 0 0 1) und $(1\,0\,\bar{1}\,0)$ in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 bei 25° in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol $NiSO_4$ pro Quadratzentimeter[1]). Sublimiertes Zink. Oberfläche der Kristalle 1 cm². Umdrehungen des Rührers 600 in der Minute. Volum der Säure 200 cm³.

Versuch 11. (0 0 0 1).

t	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	ε'_h	ε'_h ber.	i
20	56	726	728	—
80	237	712	711·9	—
120	375	702	702·5	—
160	450	698	697·4	—
200	515	—	—	—
240	545	694	691	—
280	562	—	—	—
300	560	—	—	—
320	555	692	690·3	—
360	545	692	691·0	—
435	700	680	681·2	41·0
445	520	692	692·6	

Versuch 12. $(1\,0\,\bar{1}\,0)$.

t	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	ε'_h	ε'_h ber.	i
20	60	747	745	—
40	132	743	740·7	—
80	277	726	732·9	—
120	425	720	724·7	—
180	528	716	719	—
220	550	716	717·8	—
260	555	716	717·5	—
300	547	716	717·9	—
380	505	716	720	—
395	600	714	715	22·2
415	700	710	710·6	40·0
435	820	702	702·9	70·0
450	440	720	723·8	—

Diese Versuche zeigen eine ziemlich regelmässige Induktionsperiode und unterscheiden sich voneinander nicht viel[2]):

Fläche	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	Länge der Induktionsperiode
(0 0 0 1)	562	280
$(1\,0\,\bar{1}\,0)$	555	> 260

[1]) Näheres: M. Straumanis, Z. physikal. Ch. **129**, 373. 1927. [2]) Es ist nicht immer der Fall, dass sich Zink mit Verunreinigungen regelmässiger löst und deshalb zur quantitativen Bearbeitung der Frage besser geeignet ist als reines Zink, dessen Auflösung durch Zusätze zur Säure beschleunigt wird, wie das deutlich die Versuche mit Einkristallen zeigten. Vgl. W. Palmaer, Corrosion of Metals I, S. 22, Anm.

Man könnte deshalb folgendermassen zusammenfassen: Wird die Geschwindigkeit der Auflösung von Zinkeinkristallen in Säuren durch Beimengungen, die sich im Kristall befinden, jedoch mit ihm keine Mischkristalle bilden oder gezwungen werden sich schichtenartig im Kristall zu lagern[1]), beschleunigt, so unterscheiden sich die Auflösungsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen stark voneinander; wird jedoch die Beschleunigung durch Metalle, die sich aus der Säure abscheiden, bewirkt, so sind die Unterschiede viel geringer (vielleicht sogar in umgekehrter Reihenfolge).

Es soll jetzt untersucht werden, wodurch der eben angeführte Unterschied verursacht wird und worauf sich die verschiedenen Lösegeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen des Zinks „Kahlbaum" zurückführen lassen, zumal keine Potentialunterschiede festzustellen sind. Einigen Aufschluss gewinnt man, wenn man sich dem Studium zuwendet, wie die Säure die einzelnen Kristallflächen angreift.

4. Angriff der einzelnen Zinkeinkristallflächen durch Säuren.

Es werden immer diejenigen Stellen eines Poly- oder Einkristalls von der Säure zuerst angegriffen, welche auf irgendeine Weise früher deformiert worden sind: sei es durch Feilen, Polieren, Ritzen, Schaben oder Abschmirgeln. Auch Gleitlinien und Zwillingslammellen, die sich bei der Deformation bilden, werden viel schneller von der Säure angegriffen als die nicht deformierten Stellen, sogar in dem Fall, wenn das Metall sehr rein ist.



Fig. 7.
Ätzstreifen auf (0 0 0 1).
Zn „Kahlbaum". 34 ×.

Fig. 7 zeigt eine angeätzte Basisfläche eines Kristalls, auf der durch Deformation Zwillingsstreifen erzeugt worden sind. Man sieht, dass nur die parallelen Streifen auf der Fläche angegriffen worden sind. Die erhöhte Lösungsgeschwindigkeit der deformierten Stellen dauert gewöhnlich so lange, bis diese Stellen gelöst sind. So fällt z. B. die anfängliche Auflösungsgeschwindigkeit einer polierten oder geschmirgelten Zinkoberfläche sehr schnell und dauert so lange, bis das deformierte Gitter aufgelöst ist (im Falle eines sehr reinen Metalls).

[1]) M. Straumanis, Z. anorg. Ch. **180**, 1. 1929.

Undeformiert gelingt es nur die (0 0 0 1)-Fläche zu erhalten, indem man einen Einkristall bei der Temperatur der flüssigen Luft spaltet. Solche glänzende Flächen werden von Säuren (HCl, H_2SO_4) im Falle eines sehr reinen Metalls äusserst langsam angegriffen, und dabei nur an einzelnen Stellen. An diesen bevorzugten Stellen bilden sich dann Ätzfiguren aus, wie man das auf der Fig. 8 findet.

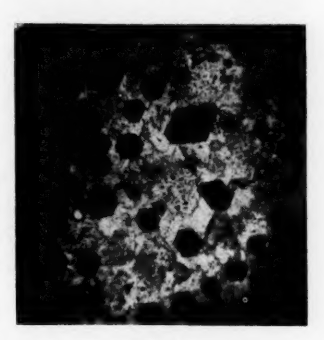


Fig. 8.
Ätzfiguren auf (0 0 0 1).
Sublimiertes *Zn*. 103 ×.

Obgleich die betreffende Fläche 12 Stunden lang in 2 norm. Salzsäure geätzt wurde, ist sie noch verhältnismässig wenig angegriffen. Der Angriff der Säure erfolgt dabei an den Stellen, wo sich Einschlüsse mit geringer Überspannung befinden. Es bilden sich dann Lokalelemente aus, das *Zn* geht in der Umgegend des Einschlusses in Lösung, und zwar in Richtung des Prismas I. Stellung (sechseckige Ätzfiguren). In Richtung der Basisfläche dauert der Prozess so lange fort, bis er an eine reine Fläche gelangt, was bei sublimiertem *Zn* meistens schnell der Fall ist. Die untere Fläche der Ätzfigur ist deshalb blank, und an ihr haften meist Wasserstoffblasen. Solche Ätzfiguren, allerdings nicht in so regelmässiger Form, kann man auch auf der (0 0 0 1)-Fläche von Kristallen aus *Zn* „Kahlbaum" erhalten (Fig. 9).

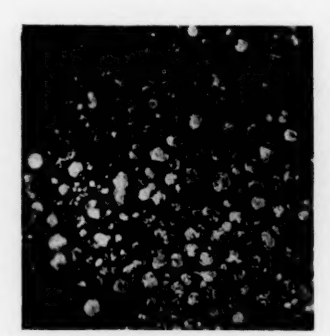


Fig. 9. Ätzfiguren auf (0 0 0 1).
Zn „Kahlbaum". 30 ×.

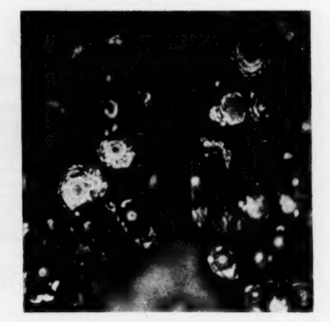


Fig. 10. Ätzfiguren auf (0 0 0 1).
Zn „Kahlbaum". 40 ×.

Jedes der auf der Mikrophotographie 9 sichtbaren Sechsecke besitzt noch eine Feinstruktur, die besser auf der Fig. 10 zu sehen ist.

Bekanntlich sind die Beimengungen hauptsächlich in Schichten parallel der Basisfläche gelagert[1]). Bildet sich nun auf der blanken Basisfläche eine Ätzfigur, so löst sich das Metall so weit in die Tiefe (und zugleich auch in Richtung der Prismenflächen), bis die nächste parallele Schicht der Einschlüsse entblösst ist. Da bei der seitlichen Auflösung sich von neuem Lokalelemente bilden können, so erfolgt die Lösung, nicht allein in Richtung der Prismenfläche I. Stellung, sondern greift konzentrisch, mit der Ausgangsstelle als Zentrum um sich (Fig. 10). Beim weiteren Auflösen überschneiden einander die sechseckigen und konzentrischen Reaktionsstellen, die Ätzfiguren verschwinden und die Oberfläche nimmt nach längerer Zeit ein Aussehen an, wie das in der Fig. 11 gezeigt ist.



Fig. 11.
(0 0 0 1) nach 8stündiger Auflösung in 2 norm. H_2SO_4. *Zn* „Kahlbaum". 39×.

Es sind auf der Figur noch einzelne sechseckige Ausgangspunkte der Reaktion zu sehen. Die Oberfläche hat dabei noch immer einen dunklen Glanz, weil sich eben bei der Auflösung der Basisfläche nicht eigentlich diese löst, sondern die Prismenflächen, wobei jene

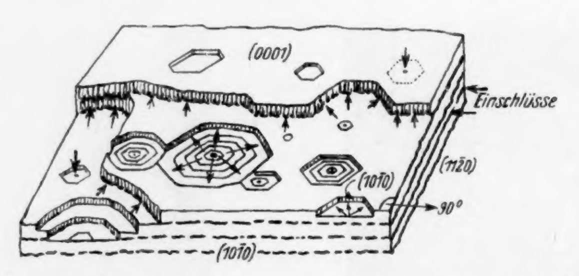


Fig. 12. Schematische Darstellung der Auflösung der (0 0 0 1)-Fläche.

ihren, wenn auch geschwächten Glanz beibehält. Diese schichtartige Abtragung der (0 0 0 1)-Fläche ist noch hier schematisch (Fig. 12) dargestellt.

Anders lösen sich natürlich die Prismenflächen auf, da sie doch im Kristall senkrecht zu den parallelen Schichten der Einschlüsse liegen. Aber auch hier findet keine Parallelverschiebung der ursprüng-

[1]) M. Straumanis, Z. anorg. Ch. **180**, 1. 1929.

lichen Flächen statt, sondern die Lösung erfolgt schneller an den Stellen die den Einschlusschichten am nächsten liegen. Es bilden sich deshalb auch hier eine ganze Reihe neuer Flächen aus, besonders die Pyramidenflächen (Fig. 13).

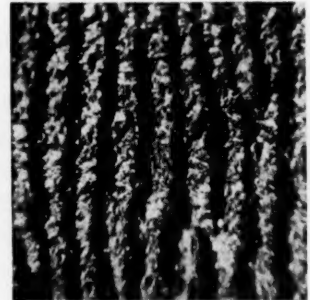


Fig. 13.
(1 0 1 0) nach 9stündiger Auflösung in 2 norm. H_2SO_4. *Zn* „Kahlbaum". 16 ×.

Es wurde versucht, die auf der Figur sichtbaren neugebildeten parallelen Flächen, da sie sich durch recht starken Glanz auszeichneten, zu bestimmen. Dieser Glanz erwies sich aber als so diffus, dass eine genauere Winkelablesung nicht erfolgen konnte. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass er hauptsächlich den (1 0 $\bar{1}$ 1)- und (1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$)-Flächen gehört. Ähnlich lösen sich auch die Prismenflächen II. Stellung. Die Pyramidenflächen mit geringer Neigung gegen die Basisfläche lösen sich auch charakteristisch auf: Es bilden sich treppenartige Oberflächen, und das deswegen, weil sich am Auflösungsprozess nur die Prismenflächen und vielleicht auch die Pyramidenflächen mit kleinen Indices beteiligen (Fig. 14).

Die Pyramidenfläche (1 0 $\bar{1}$ 1) löst sich dagegen anders auf, denn sie bildet dunkel glänzende Oberflächen. Die Auflösungsart dieser Fläche wurde jedoch nicht näher untersucht.

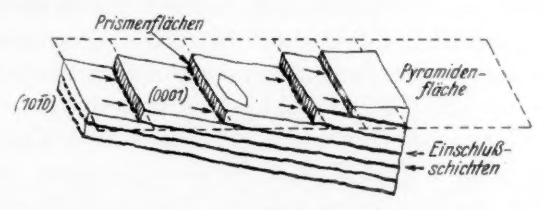


Fig. 14. Angriff der Pyramidenfläche durch H_2SO_4.

Aus diesem Verhalten der einzelnen Flächen erhellt, dass beim Auflösungsprozess nicht die Flächen als solche eine Rolle spielen, wie das z. B. beim Steinsalz der Fall ist[1]), sondern die Lage der Einschlussschichten gegen die zu untersuchenden Flächen, zumal die Auflösung des Zinks überhaupt doch nur durch die Tätigkeit der Lokalelemente zustande kommt. Zugunsten dieser Auf-

[1]) W. Schnorr, Z. Krist. **54**, 290. 1914.

fassung spricht auch der Umstand, dass sich verschiedene Kristallflächen aus reinstem Zink in Säuren, denen Salze edlerer Metalle hinzugefügt sind, fast gleich schnell lösen, ungefähr dieselbe Induktionsperiode besitzen und nach dem Versuch gleiches Aussehen haben (die Oberfläche ist matt, die Struktur des Kristalls nicht zu erkennen, siehe Tabelle 7, S. 181). Die langsamere Auflösungsgeschwindigkeit und die längere Induktionsperiode der Basisfläche lässt sich eben durch die ungünstige Lage der Verunreinigungen erklären. Es muss sich erstens die Säure durch eine verhältnismässig reine Oberflächenschicht durchlösen, bis sie an die Einschlüsse gelangt. Zweitens besitzen beim seitlichen Einsetzen des Lösungsvorgangs (in Richtung der Prismenflächen) die Lokalelemente einen grösseren inneren Widerstand, weil sie von einer Seite durch die unten liegende nicht angegriffene Basisfläche einseitig verdeckt werden, und drittens scheint der Niederschlag an der Fläche nicht gut zu haften. Beim Angriff der Prismenflächen dagegen kann der Lösungsvorgang sich direkt in die Tiefe fortsetzen, weil die Einschlussschichten senkrecht zu der sich lösenden Fläche stehen. Wahrscheinlich ist die Lage der Feinstruktur dieser Schichten gegen die $(1\,1\,\bar{2}\,0)$ noch günstiger, da sie sich von den untersuchten Flächen am schnellsten löste[1]).

Der letzte Abschnitt dieser Arbeit zeigt also, dass bei der Auflösung verschiedener kristallographischer Flächen des Zinks in Säuren die sich lösende Fläche nicht parallel sich selbst verschiebt, sondern dass dabei viele neue Flächen entstehen. Es müssten sich deshalb alle geätzten, künstlich dargestellten Flächen elektromotorisch gleich verhalten, wie das auch in der vorliegenden Arbeit gefunden worden ist. Werden jedoch solche Flächen nicht geätzt, so besitzen die Metalloberflächen ein deformiertes Gitter, das dann auch in den meisten Fällen ungefähr das gleiche Potential zeigt. Würde es gelingen, ein Ätzmittel zu finden, das die kristallographischen Flächen vollständig parallel abträgt, so würden vielleicht die Potentialmessungen anders ausfallen.

Zusammenfassung.

Die verschiedenen kristallographischen Flächen eines Zinkeinkristalls verhalten sich in neutraler $ZnSO_4$-Lösung elektromotorisch gleich.

Wird der neutralen Lösung etwas Säure hinzugefügt, so verschiebt sich das Potential beträchtlich zu edleren Werten hin und unterliegt starken Schwankungen.

[1]) Vgl. Fig. 12 (Z. anorg. Ch. **180**, 7. 1929).

Bei immer grösser werdendem Säurezusatz geht das Potential des Zinks durch ein Minimum und wird von neuem unedler.

Beim Sättigen des Elektrolyten mit Wasserstoff nimmt das Potential des Zinks unedlere Werte an, beim Sättigen mit Sauerstoff edlere.

Rühren ruft starke Potentialverschiebung hervor, besonders wenn die Zinksulfatlösung schwach sauer ist: es treten unedlere Werte auf, wenn nicht gerührt wird.

Durch die Annahme, dass das Potential eine Funktion der Auflösungsgeschwindigkeit ist, wurden die beobachteten Potentialänderungen qualitativ erklärt.

Es konnte bewiesen werden, dass die Abhängigkeit des Potentials des sich lösenden Zinks (im Falle grösserer Geschwindigkeiten) von der Auflösungsgeschwindigkeit eine lineare ist.

Infolgedessen haben Potentialangaben in sauren Lösungen nur dann einen Sinn, wenn die Abhängigkeit des Potentials von der Geschwindigkeit der Auflösung bekannt ist.

Diese Abhängigkeit erwies sich an allen untersuchten Kristallflächen des Zinks als gleich (in H_2SO_4 derselben Konzentration).

Sie ändert sich aber (für alle Flächen in gleichem Mass), wenn die Konzentration der Säure geändert wird, und zwar in dem Sinne, dass der Koeffizient k mit der Verdünnung steigt.

Die unedelsten und reproduzierbarsten Werte für Zinkpotentiale erhält man, wenn jede Auflösung ausgeschlossen ist.

Die verschiedenen Flächen eines Zinkeinkristalls (dargestellt aus *Zn* „Kahlbaum") lösen sich in 2 norm. H_2SO_4 nicht gleich schnell. Es wurde folgende Reihe der Geschwindigkeiten festgestellt:

$$(1\bar{1}20) > \begin{matrix}(10\bar{1}0)\\(10\bar{1}1)\end{matrix} > (0001)$$

Für die Längen der Induktionsperioden gilt die umgekehrte Reihenfolge. Die Unterschiede in den Lösungsgeschwindigkeiten und in den Längen der Induktionsperioden werden durch die verschiedene Lage der Fremdmetallschichten gegen die sich lösende Fläche erklärt.

Es wird die Art des Angriffs der verschiedenen Flächen durch Säure näher erörtert.

Kristallflächen aus reinstem sublimiertem Zink wurden wegen des äusserst langsamen und punktartigen Angriffs der Säure nicht näher in bezug auf die Auflösungsgeschwindigkeit untersucht.

Riga, Physikal.-Chem. Laboratorium der Lettländischen Universität.

Grenzflächenaktivität und Orientierung polarer Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur und der Natur der Trennungsfläche.

VI. Grenzflächeneigenschaften aromatischer Amine und ihrer Salze[1]).

Von

P. Rehbinder und **A. Taubmann.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 2. 30.)

Es sind Oberflächenspannungen (σ) wässeriger p-Toluidinlösungen bei verschiedenen Konzentrationen (c) und Temperaturen (t) gemessen und unter anderem auch die von uns früher erhaltenen Resultate bestätigt worden. σ steigt mit t in gewissen (c, t)-Intervallen, was einer Adsorptionsabnahme mit t zuzuschreiben ist. Ferner ist die Form der $\sigma(c)$, $\Gamma(c)$-Isothermen diskutiert, die „Oberflächengitterkonstanten" des orientierten p-Toluidins gefunden und aus Messungen bei verschiedenem p_H gezeigt worden, dass nur die Toluidinmoleküle aktiv, während die Ionen des Toluidinsalzes inaktiv sind. Hieraus ergibt sich unter anderem eine Methode zur quantitativen Bestimmung aktiver aromatischer Basen.

Die Messung der Oberflächenspannung wässeriger Lösungen organischer oberflächenaktiver Substanzen in Abhängigkeit von der Konzentration muss bei Anwendung auf Fragen der Molekularstruktur eine besonders wichtige Rolle spielen, da die Grenzflächenschichten solcher Lösungen Adsorptionsschichten darstellen und uns quantitative Ergebnisse über zweidimensionale molekulare Gitter geben, als welche gesättigte Adsorptionsschichten orientierter Moleküle aufzufassen sind. Die Bestimmung der Gitterkonstanten solcher Schichten mit Hilfe von Grenzflächenaktivitätsmessungen kann als eine bequeme und einfache Methode zur Feststellung der Dimensionen polarer orientierter Moleküle angesehen werden; diese Methode gestattet auch, wichtige Schlüsse über die molekulare Struktur zu ziehen. Die Eigenschaften solcher orientierter Schichten, welche die Grenzflächenspannung der Lösung bestimmen, sind durch die Struktur orientierter Moleküle sehr stark und in einfacher Weise beeinflusst. So ändert sich z. B. die Oberflächenspannung von Alkoholen bzw. Fettsäuren, wie bekannt, bei reinen Flüssigkeiten in homologen Reihen nur sehr

[1]) Siehe I bis V: P. Rehbinder, Z. physikal. Ch. **111**, 447. 1924. **121**, 103. 1926. **129**, 163. 1927. Biochem. Z. **187**, 19. 1927. **187**, 31. 1927.

wenig oder fast gar nicht. Dagegen vermindert jedes nachfolgende Homolog die σ des Wassers in einer wässerigen Lösung von gegebener c etwa dreimal stärker als das vorhergehende (nach der durch die LANGMUIRsche Theorie begründeten TRAUBEschen Regel).

Die Beziehung zwischen der Adsorption Γ (in Mol/cm²) des grenzflächenaktiven Stoffes an der Trennungsfläche und der von ihm hervorgerufenen Abnahme der Grenzflächenspannung σ (in Erg/cm²) ist durch die bekannte thermodynamische Gleichung von GIBBS:

$$R\,T\,\Gamma = -\,a\,\frac{\partial\sigma}{\partial a} \tag{1}$$

oder für verdünnte Lösungen von Nichtelektrolyten ($a \rightarrow c$)

$$R\,T\,\Gamma = -\,c\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial c} \tag{1a}$$

gegeben[1]). a bedeutet hier die thermodynamische Aktivität, c die Konzentration des Stoffes in einer der Phasen [z. B. in wässeriger Lösung[1])].

Die Grösse $G = -\frac{\partial\sigma}{\partial c}$, d. h. die Fähigkeit des Stoffes, die Grenzflächenspannung herabzusetzen und in der Grenzflächenschicht adsorbiert zu werden, wird von uns Grenzflächenaktivität genannt[2]). G ist nach (1) der relativen Konzentrationszunahme $\frac{c_s - c}{c}$ in der Oberflächenschicht proportional

$$10^3\,G = R\,T\cdot\delta\cdot\frac{c_s - c}{c} \tag{2}$$

und wird in $\frac{\text{Erg/cm}^2}{\text{Mol/Liter}}$ ausgedrückt[3]). δ in (2) ist die Dicke der Adsorptionsschicht (in cm).

Die Abhängigkeit der Grenzflächeneigenschaften in Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe von der Temperatur und der Natur der flüssigen Trennungsfläche hat der eine von uns bereits früher untersucht[4]). Weitere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass Lösungen stark aktiver (in Adsorptionsschichten typisch orientierender aromatischer Stoffe, p-Kresol, Hydrozimtsäure) sehr interessante

---

1) Stets nach Erreichung des Verteilungsgleichgewichts. 2) REHBINDER, Z. physikal. Ch. **111**, 447. 1924. 3) Diese Einheit der Grenzflächenaktivität kann nach Vorschlag Dr. N. WWEDENSKYs einfach als „Gibbs" bezeichnet werden. 4) REHBINDER, loc. cit.

und eigenartige thermische Eigenschaften aufweisen. Zur Verallgemeinerung der gefundenen Gesetzmässigkeiten haben wir jetzt die Grenzflächenspannung von Lösungen aromatischer, wie auch aliphatischer Verbindungen hauptsächlich saurer und basischer Natur, an den flüssigen Trennungsflächen wässerige Lösung | Luft (Dampf), Wasser | Benzol (Hexan, Toluol) usw. bei verschiedenen T, c und p_H des Mediums gemessen.

Hier bringen wir Messungen mit wässerigen Lösungen von *p*-Toluidin und teilweise mit Anilinlösungen.

Messungsmethode.

Die Messung der Grenzflächenspannung wässeriger Lösungen von *p*-Toluidin an der Grenzfläche Lösung | Luft (Dampf), wie auch Lösung | Benzol (Hexan) wurde mittels eines bereits früher von einem von uns konstruierten[1]) Apparats ausgeführt. Der Apparat beruht auf dem Prinzip des maximalen Tropfen- bzw. Blasendruckes von Simon[2]) und Cantor[3]) und besteht in der Hauptsache aus einer Kapillarspitze[4]), die in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht ist, welche sich in einem kleinen, dünnwandigen Probierröhrchen spezieller Form befindet [letzteres wird in den Thermostaten gebracht[5])], und einem vertikalen (oder geneigten) Manometer mit *i*-Butylalkohol oder Toluol als Füllflüssigkeit. Die Bildung von Blasen oder Tropfen wurde

[1]) P. Rehbinder, J. exper. Biol. u. Med. **4**, 939. 1927 (russ.). Bioch. Z. **187**, 19. 1927. W. Efimow und P. Rehbinder, Bioch. Z. **211**, 154. 1929. [2]) Simon, Ann. Chim. et Physique [3] **32**. 1851. [3]) Cantor, Wied. Ann. **47**, 399. 1892. [4]) Aus Pyrexglas (wie alle Glasteile), immer mit scharf abgeschnittenem Rande der Kapillaröffnung hergestellt.

[5]) Da *p*-Toluidin in wässerigen Lösungen bei längerem Stehen und höherem t (60° bis 100°) zerfällt, so wurde das Probierröhrchen mit der zu messenden Lösung nur für jede einzelne Messung in den Thermostat gebracht; nach Temperaturausgleich (t-Ablesungen bis 0·05°—0·10°) wurde die Messung ausgeführt und das Probierröhrchen herausgenommen. Alle σ—t-Kurven wurden zunächst bei einer allmählichen t-Erhöhung gemessen und durch die vollkommene Reversibilität der σ-Werte beim Rückgang von höheren zu niedrigeren t bestätigt. Bei längerer Wirkung hoher t erhielten wir keine Reversibilität mehr.

Die Reversibilität der σ—t-Kurven kann man als eine neue Methode zur Untersuchung des thermischen Zerfalls in Lösungen (thermische Koagulation lyophiler Kolloide und Semikolloide — Seifen, Farbstoffe—) betrachten [siehe Rehbinder und Wenström, Grenzflächeneigenschaften von Farbstofflösungen (im Druck), Porchajew, Seifenlösungen (Ber. Industr. Pädagog. Institut Moskau Nr. 7. 1929, russ.), siehe auch N. Wwedensky, Bioch. Z. **188**, 270, 448. 1927].

Der oben beschriebene Apparat erwies sich für diese Zwecke als sehr geeignet.

durch langsame Druckverminderung (mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe) ausgeführt und der Druck im System durch einen Mikrohahn, der den Apparat mit der Atmosphäre verbindet, sehr allmählich und genau geregelt. Auf diese Weise wurde der maximale Druck p (die Manometersäule h in Zentimeter) bei einer regelmässigen und möglichst langsamen Blasen- bzw. Tropfenbildung auf dem Manometer kathetometrisch (bis zu 0·02 mm) oder mit einer Spiegelglasskala (bis zu 0·1 mm) abgelesen. Die Bildungsdauer einer Blase betrug 10 bis 15 Sekunden, was völlig genügte, um die dem statischen σ-Wert entsprechende Adsorptionsschicht zu bilden. Der Mittelwert wurde aus fünf bis zehn Messungen genommen, die alle 3 bis 5 Minuten ausgeführt wurden. Die Temperatur der Manometerflüssigkeit wurde bei jeder einzelnen Versuchsreihe in Betracht gezogen und das reduzierte spez. Gewicht des i-Butylalkohols ($D_{18} = 0{\cdot}800$, $\frac{dD}{dt} = -0{\cdot}001$) in alle Berechnungen eingeführt. Die Kapillarspitze wurde vor jeder Versuchsreihe sorgfältig mit heissem Bichromatgemisch oder noch besser mit einer $KMnO_4$- und H_2SO_4-Lösung und dann mit verdünntem HCl gewaschen. Sie wurde nur bis zur Berührung mit der Flüssigkeitsoberfläche in das Probierrohr eingeführt, so dass ihre Eintauchtiefe vernachlässigt werden konnte. Es wurden fünf Spitzen verschiedenen Durchmessers, von 0·1 bis 0·3 mm, benutzt, und es erwies sich, dass dünnere Kapillarspitzen leicht verstopft werden und eine häufige Reinigung erfordern. Spitzen von 0·2 bis 0·3 mm erwiesen sich als die geeignetsten; sie entsprechen einer Manometersäule von 100 bis 150 mm für reines Wasser (siehe Tabelle 1). Die Berechnung der Resultate (in absoluten Einheiten, Erg/cm²) wurde nach der Formel $\sigma = A \cdot p$ ausgeführt, wo A die für eine gegebene Kapillarspitze charakteristische Konstante ist. Ihr Wert wurde mit reinem Wasser als „Standardflüssigkeit" mit genau bekannter σ_0 ($= 72{\cdot}75 \pm 0{\cdot}05$ bei $t = 20°$ C) bestimmt. Dabei haben wir:

$$A = \frac{\sigma_0}{p_0} \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{\sigma_0}{p_0} \cdot p, \tag{3}$$

wo $p = h \cdot D_m$, $p_0 = h_0 \cdot D_m$ sind.

Der Spitzendurchmesser konnte nach der Formel

$$2r = \frac{4\sigma_0}{h_0 D_m g} = \frac{4A}{g} \tag{4}$$

berechnet werden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Konstanten der benutzten Kapillarspitzen.

Nr. der Spitzen	Manometersäule für H_2O bei $t = 20°$ C in cm (h_0)	Konstanten	
		A	$2r$ in cm
1	29·39	0·309	0·0126
2	20·20	0·450	0·0183
3	15·76	0·577	0·0236
4	11·80	0·771	0·0314
5	11·38	0·800	0·0326

Die Messungen wurden am häufigsten mit zwei verschiedenen Kapillarspitzen ausgeführt; systematische Abweichungen bei den verschiedensten absoluten σ-Werten (von 73 bis 20 Erg/cm²) konnten nicht festgestellt werden; sie liegen innerhalb der Fehlergrenzen ±0·2 bis 0·1%.

Die untersuchten Lösungen wurden durch Verdünnen der aus zweimal umkristallisiertem p-Toluidin (Kahlbaum) hergestellten Hauptlösung, die bei Zimmertemperatur gesättigt wurde[1]), erhalten und ihre Konzentrationen durch Titration mittels 0·1 norm. HCl mit Methylrot als Indicator kontrolliert. Kongorot erwies sich als unbrauchbar, und Methylrot konnte nur bei konzentrierteren Lösungen verwendet werden, da die Farbenumschläge nicht genügend scharf ausgeprägt sind. Die Konzentration verdünnter Lösungen konnte nur kapillarimetrisch bestimmt werden (siehe weiter unten).

Messungsergebnisse.

1. Die Abhängigkeit der Oberflächeneigenschaften $\left(\sigma,\ \varepsilon = \sigma - T\frac{\partial \sigma}{\partial T} \text{ und } \gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$ der *p*-Toluidinlösungen von der Temperatur.

Die Messungen der Oberflächenspannung bei t zwischen 20° und 80° C[2]) (in einigen Fällen zwischen 0° bis 100° C) zeigten, dass sogar verdünnte Lösungen von p-Toluidin (stark oberflächenaktiver Stoff)

[1]) Die von uns bestimmte Löslichkeit betrug bei 13° C $C_1 = 5{\cdot}56$ g/Liter = 0·0519 Mol/Liter, bei 16° C $C_1 = 5{\cdot}81$ g/Liter = 0·0543 Mol/Liter, bei 20° C $C_1 = 6{\cdot}23$ g/Liter = 0·0582 Mol/Liter. Nach LÖWENHERZ (SEIDELL, Solubilities **1927**) ist bei 20° C $C_1 = 6{\cdot}54$ g/Liter.

[2]) EDWARDS (J. chem. Soc. London **127**, 744. 1925) wie auch A. FRUMKIN, DONDE und KULVARSKAJA (Z. physikal. Ch. **123**, 321. 1926) haben die σ einiger p-Toluidinlösungen nur bei Zimmertemperatur gemessen. Die Zahlenwerte von EDWARDS (siehe auch W. MCBAIN und DAVIES, J. Am. chem. Soc. **49**, 2230. 1927), wie auch seine Löslichkeitsangaben stimmen nicht genügend gut mit unseren

charakteristisch gekrümmte $\sigma = f(t)$-Kurven mit veränderlichem Temperaturkoeffizient $\gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ ergaben, d. h. einen ganz anderen Gang, als die $\sigma(t)$-Kurve des reinen Wassers, welche fast eine Gerade ist, zeigen.

Besonders stark tritt dies bei konzentrierteren Lösungen zum Ausdruck ($c \geqslant 0{\cdot}03$), hierbei treten im gewissen Intervall sogar Zunahmen der σ mit t ein (siehe Tabelle 2 und Fig. 1).

Bei reinen (hauptsächlich bei unassoziierten) Flüssigkeiten nimmt σ (in genügender Entfernung vom kritischen Punkt) mit t fast linear ab, d. h. der Temperaturkoeffizient $\gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ der Oberflächenspannung, wie auch die gesamte Oberflächenenergie der Flüssigkeit $\varepsilon = \sigma - T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ wird von t in weitem Intervall fast unabhängig [da, wenn $\frac{\partial \gamma}{\partial T} = 0$, auch $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = T\frac{\partial \gamma}{\partial T} = 0$ ist, EINSTEIN[1]), HARKINS[2])].

Wie die Untersuchungen von REHBINDER[3]) gezeigt haben, verändert sich die σ von Lösungen oberflächenaktiver Stoffe mit t nach stark gekrümmten Kurven; demnach ändern sich $\gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ und ε von Lösungen sehr stark (siehe Fig. 2), indem γ gewöhnlich abnimmt[4]). Bei aromatischen, stark grenzflächenaktiven Stoffen — Phenolen (p-Kresol), aromatischen Säuren usw. — zeigte sich in völliger Analogie mit p-Toluidin in einem bestimmten t-Intervall sogar eine Zunahme der Oberflächenspannung der Lösung mit t (Fig. 1)[5]).

Solche Stoffe, die ausserdem in wässerigen Lösungen stark ausgeprägte Inflexionspunkte auf σ–c- bzw. $\Gamma(c)$-Isothermen aufweisen

Ergebnissen überein (siehe Fig. 3); für die Löslichkeit gibt EDWARDS bei 15° C den Wert von LÖWENHERZ für 20° C (!). Die Daten A. FRUMKINS jedoch stimmen mit unseren, wenn auch nur qualitativ (der Nachteil der von ihm angewandten Steighöhenmethode wegen), überein.

1) A. EINSTEIN, Ann. Physik (4) **4**, 513. 1901. 2) W. D. HARKINS und Mitarbeiter, J. Am. chem. Soc. **42**, 2534 bis 2547, 700. 1920. J. ALEXANDERS Colloid Chemistry, Bd. I, S. 192. 1926. 3) P. REHBINDER, Z. physikal. Ch. **111**, 447. 1924. **121**, 103. 1926. Bioch. Z. **187**, 31. 1927. Siehe auch N. WWEDENSKY, Bioch. Z. **188**, 270. 1927. WL. POLIN, Ber. Industr. Pädagog. Inst., phys.-mathem. Serie, Nr. 6. 1929. 4) Das steht damit in Zusammenhang, dass $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial T} = f(T)$ ein Maximum zeigt, dessen Lage von c und von der Natur des Stoffes abhängig ist. 5) Die Ursache dazu ist in allen diesen Verbindungen im gemeinsamen Benzolkern zu suchen, der in den aromatischen Verbindungen ihre spezifische Oberflächeneigenschaften bedingt.

(siehe weiter unten und Fig. 2) bezeichnen wir als anormal-grenzflächenaktiv.

Diese eigenartige Temperaturabhängigkeit von σ aktiver Lösungen ist von REHBINDER dadurch erklärt worden, dass die Temperaturerhöhung nicht nur eine direkte (abnehmende!) Wirkung auf die σ selbst, sondern auch eine Abnahme der Adsorption Γ bedingt;

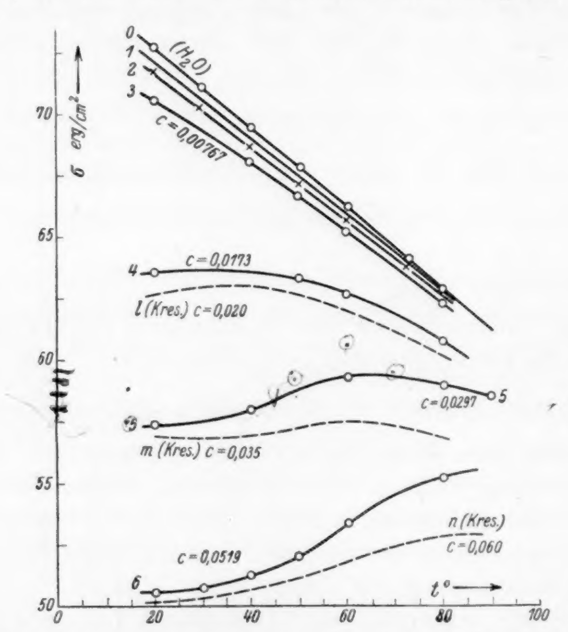


Fig. 1. Abhängigkeit der Oberflächenspannung (σ) wässeriger *p*-Toluidinlösungen von der Temperatur (t). $0 =$ reines Wasser ($c = 0$), $1 : c = 0{\cdot}00192$ Mol/Liter, $2 : c = 0{\cdot}00382$ Mol/Liter, $3 : c = 0{\cdot}00767$ Mol/Liter, $4 : c = 0{\cdot}0173$ Mol/Liter, $5 : c = 0{\cdot}0297$ Mol/Liter, $6 : c = 0{\cdot}0519$ Mol/Liter. Zum Vergleich sind drei $\sigma(t)$-Kurven (punktiert) für *p*-Kresollösungen (nach REHBINDER) angegeben: $l : c = 0{\cdot}020$ Mol/Liter, $m : c = 0{\cdot}035$ Mol/Liter, $n : c = 0{\cdot}060$ Mol/Liter.

Γ nimmt infolge der desorientierenden Wirkung der Wärmebewegung stets mit t ab, was eine Verminderung der durch die Adsorption hervorgerufenen σ-Abnahme ($\Delta\sigma$), d. h. eine Erhöhung der σ und eine Krümmung der σ—t-Kurve nach oben zur Folge hat[1]).

[1]) Aus den σ—t-Kurven können wir die Adsorptionswärme Q des grenzflächenaktiven Stoffes an der gegebenen Trennungsfläche berechnen (vgl. P. REHBINDER, Physikal. Z. **27**, 825. 1926; P. REHBINDER und L. KRAJUSCHKINA, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 153. 1929), was wir für *p*-Toluidin und *p*-Kresol gemacht haben.

Tabelle 2. Oberflächenspannungen wässeriger *p*-Toluidinlösungen bei verschiedenen *c* und *t*. Trennungsfläche: wässerige Lösung | Dampf (Luft).

Konzentration c in Mol/Liter		Oberflächenspannungen σ in Erg/cm² bei t° C							
$c = 0$ (reines Wasser)	t σ	10·0° 74·40	20·0° 72·75	40·0° 69·55	60·0° 66·25	80·0° 62·85	90·0° 61·40		
1. $c = 0{\cdot}96 \cdot 10^{-3}$	t σ	— —	20·2° 72·50	40·0° 69·43	60·0° 66·20	80·2° 62·80			
2. $c = 1{\cdot}92 \cdot 10^{-3}$	t σ	— —	22·4° 73·32	39·8° 69·04	59·7° 66·15	80·0° 62·80			
3. $c = 3{\cdot}82 \cdot 10^{-3}$	t σ	— —	20·2° 71·76	40·7° 68·48	49·8° 67·05	79·6° 62·70	80·2° 62·40		
4. $c = 7{\cdot}67 \cdot 10^{-3}$	t σ	— —	20·3° 70·66	40·0° 68·10	49·9° 66·62	60·3° 65·44	78·2° 60·90		
5. $c = 17{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	t σ	14·4° 63·44	20·4° 63·69	40·0° 63·62	50·2° 63·36	59·5° 62·16	69·5° 59·20	79·0° 59·05	90° 58·66
6. $c = 29{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	t σ	14·8° 57·48	20·5° 57·43	40·3° 57·98	50·0° 58·95	59·7° 59·30	60·5° 53·38	79·9° 55·28	
7. $c = 51{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	t σ	— —	20·0° 50·56	30·1° 50·63	40·2° 51·26	50·0° 52·04			
8. $c = 54{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	t σ	— —	20·0° 50·4						
9. $c = 57{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	t σ	— —	20·0° 48·3						

Tabelle 3. $\gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ (Temperaturkoeffizient) und $\varepsilon = \sigma + T\gamma$ (gesamte Oberflächenenergie) für wässerige *p*-Toluidinlösungen bei verschiedenen *t* und *c*.

$t = 20°$	40°	60°	80°	$t = 20°$	40°	60°	80°
1. Reines Wasser. $c = 0$.				3. $c = 0{\cdot}0173$.			
$\sigma =$ 72·75 $\gamma = +0{\cdot}160$ $\varepsilon = 119{\cdot}6$	69·55 +0·160 119·6	66·25 +0·170 122·8	62·85 +0·170 122·9	$\sigma = 63{\cdot}55$ $\gamma =$ 0·0 $\varepsilon = 63{\cdot}5$	63·56 0·0 63·6	62·10 +0·08 89·3	60·80 +0·105 97·9
2. $c = 0{\cdot}00767$.				4. $c = 0{\cdot}0297$.			
$\sigma =$ 70·60 $\gamma = +0{\cdot}120$ $\varepsilon = 105{\cdot}8$	68·05 +0·135 110·3	65·30 +0·135 110·3	62·40 +0·150 115·35	$\sigma =$ 57·40 $\gamma = -0{\cdot}005$ $\varepsilon =$ 56·0	58·00 −0·065 37·7	59·35 −0·025 51·0	59·00 +0·04 73·1

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$t = 20°$	40°	60°	90°
5. $c = 0{\cdot}0519$.			
$\sigma =$ 50·56	51·25	53·35	55·30
$\gamma = -0{\cdot}010$	$-0{\cdot}070$	$-0{\cdot}135$	$-0{\cdot}055$
$\varepsilon =$ 47·6	29·35	8·42	35·86

Fig. 2. Gesamte Oberflächenenergie $\varepsilon = \sigma - T\,\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ von *p*-Toluidinlösungen in Abhängigkeit von t: 1 = reines Wasser, 2: $c = 0{\cdot}0077$ Mol/Liter, 3: $c = 0{\cdot}0173$ Mol/Liter, 4: $c = 0{\cdot}0297$ Mol/Liter.

2. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung und Adsorptionsisothermen von *p*-Toluidin.

Wie Marc[1]) und besonders Langmuir[2]) gezeigt haben, stellt die Adsorption an glatten Grenzflächen einen asymptotischen Vorgang dar, der mit der Sättigung der Schicht einem bestimmten Grenzwert Γ_∞ (Adsorptionsgrenze) zustrebt. Die Gleichung der Adsorptionsisotherme $\Gamma = \Gamma_\infty f(c)_T$ ist von Langmuir in folgender einfacher Form gegeben:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{a + c}; \qquad (5)$$

$\frac{1}{a} = a$ ist bei kleinen c dem $\left(\frac{\Gamma}{c}\right)_0$-Wert, d. h. der Tangente des Neigungswinkels, der Isotherme bei $c \to 0$ proportional. Aus der Adsorptions-

[1]) R. Marc, Z. physikal. Ch. **75**, 710. 1911. **81**, 641. 1913. [2]) J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **39**, 1885. 1917.

isotherme kann man leicht mit Hilfe der GIBBSschen Gleichung die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration c des oberflächenaktiven Stoffes $\sigma = \varphi(c)$ erhalten (LANGMUIR):

$$\sigma(c) = \sigma(0) - b \ln(ac + 1), \tag{6}$$

wo $b = RT\Gamma_\infty$ und $a = \frac{1}{\alpha}$ aus (5)[1]) sind.

Die Isothermen (5) oder (6) gelten nur für nicht sehr aktive Substanzen. Für höhere Homologen und stark aktive Stoffe, besonders der aromatischen Reihe, jedoch ergibt sich im Gebiet kleiner Konzentrationen ein Inflexionspunkt[2]), Änderung des Krümmungszeichens (S-förmige Isothermen), d. h. das Maximum der Oberflächenaktivität $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ befindet sich nicht am Anfang der Kurve bei $c = 0$, sondern bei einer gewissen kleinen Konzentration $c = c_i$. Bei grösseren c wird der Kurvenverlauf normal. Wie REHBINDER[3]) am Beispiel höherer Fettsäuren und p-Kresol gezeigt hat, verschiebt sich die Lage des Inflexionspunktes c_i bei Temperaturerhöhung in der Richtung höherer Konzentrationen. Alles das haben wir jetzt für p-Toluidin, einen wie p-Kresol typisch anomal oberflächenaktiven Stoff gefunden, indem wir aus den gemessenen $\sigma = f(c)$-Kurven die $G = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)$-Werte für verschiedene t und c, und nach der GIBBSschen Gleichung die Adsorptionsisothermen $\Gamma(c)$ berechnet haben (siehe Tabelle 4 und Fig. 3 und 4, wo die sehr ausgeprägten Inflexionspunkte durch eine punktierte Linie verbunden sind).

Im Gebiet grösserer c haben wir eine Reihe von Schneidepunkten einzelner σ–c-Isothermen (siehe Fig. 3), was mit dem σ–t-Diagramm (siehe Fig. 1) im Zusammenhang steht und dem Verhalten von p-Kresol ganz analog ist[4]). Bei $c > 0{\cdot}034$ liegen die Punkte der Isothermen $\sigma_{80^\circ} > \sigma_{60^\circ} > \sigma_{40^\circ} > \sigma_{20^\circ}$ ganz umgekehrt als bei $c < 0{\cdot}018$ ($\sigma_{20^\circ} > \sigma_{40^\circ} > \sigma_{60^\circ} > \sigma_{80^\circ}$, siehe Fig. 3).

---

[1]) Diese Gleichung hat SZYSZKOWSKY schon früher auf empirischem Wege gefunden (Z. physikal. Ch. **64**, 385. 1908). [2]) Siehe A. FRUMKIN, A. DONDE und R. KULVARSKAJA, Phasengrenzkräfte IV (Z. physikal. Ch. **123**, 321. 1926). [3]) P. REHBINDER, Berichte des V. Physiker-Kongresses zu Moskau, Dezember 1926. Soll demnächst im Druck in der Z. physikal. Ch. erscheinen. [4]) W. SEMENTSCHENKO zeigte, dass bei Elektrolytzusatz der Inflexionspunkt ausgeprägter wird (dabei nimmt G zu), was er theoretisch begründete (mündliche Mitteilung).

Tabelle 4. Oberflächenaktivität G $\left(\text{in } \frac{\text{Erg/cm}^2}{\text{Mol/Liter}}\right)$ und Adsorption Γ (in Mol/cm²) von p-Toluidin an der Trennungsfläche wässerige Lösung | Dampf bei verschiedenen c und t. $R = 8{\cdot}3155 \cdot 10^7$ Erg/Mol·Grad.

Konzentration C in Mol/Liter	$t = 20°$ C $T = 293{\cdot}2$		$t = 40°$ C $T = 313{\cdot}2$		$t = 60°$ C $T = 333{\cdot}2$		$t = 80°$ C $T = 353{\cdot}2$	
	G	$\Gamma \cdot 10^{10}$	G	$\Gamma \cdot 10^{10}$	G	$\Gamma \cdot 10^{10}$	G	$\Gamma \cdot 10^{10}$
0·001	175	0·08	100	0·04	50	0·02	0·0	0·0
0·002	225	0·15	125	0·10	100	0·07	25	0·02
0·005	325	0·66	225	0·42	150	0·27	100	0·17
0·010	750	3·08	425	1·65	250	0·90	150	0·51
0·015	650	4·02	525	3·03	275	1·44	175	0·89
0·020	575	4·72	475	3·65	225	1·63	175	1·19
0·030	425	5·25	375	4·34	225	2·45	150	1·53
0·050	275	5·66	275	5·30	250	4·51	125	2·15
0·080	180	5·91						

$\Gamma_{\infty} = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm².

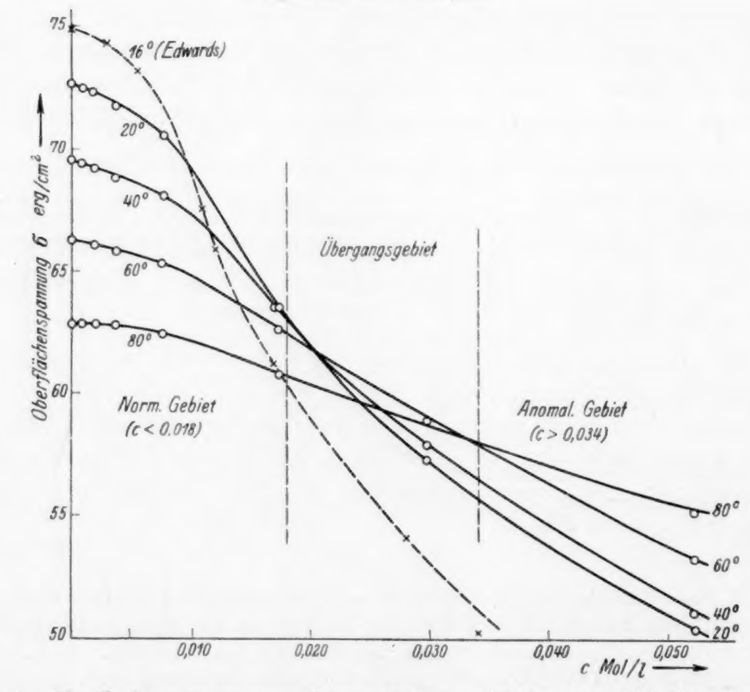


Fig. 3. Oberflächenspannung — Konzentration — Kurven $\sigma = f(c)$ für wässerige p-Toluidinlösungen bei verschiedenen Temperaturen (20°, 40°, 60° und 80°). Punktierte Kurve nach Edwards Daten für $t = 16°$ C.

Unsere Messungen der Grenzflächenaktivität von p-Toluidin, wie auch von anderen stark aktiven Stoffen an flüssigen Trennungsflächen (z. B. Wasser | Benzol und Wasser | Hexan) haben deutlich gezeigt, dass an diesen, sogar bei sehr grossen G, keine Krümmungsänderung der Γ-Isotherme beobachtet wird (entsprechend der LANGMUIRschen Gleichung), obwohl an der Grenze wässerige Lösung | Luft ein ausgeprägter Inflexionspunkt eintritt.

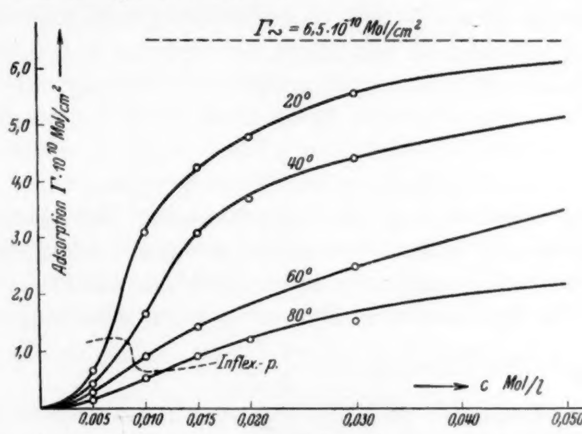


Fig. 4. Adsorptionsisothermen $\Gamma(c)$ des p-Toluidins, an der Grenzfläche wässerige Lösung | Dampf (Luft) bei $t = 20°$, $40°$, $60°$ und $80°$ C. Die Inflexionspunkte $\left(\left[\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial c^2}\right]_T = 0\right)$ sind durch eine punktierte Linie verbunden.

Für diese kann man die LANGMUIRsche Gleichung der Adsorptionsisotherme in folgender Form zu verallgemeinern versuchen:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{\alpha + c + \frac{\beta}{c}}. \tag{7}$$

Das Glied $\frac{\beta}{c}$ bedingt die durch die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle bei kleinen c verursachte Inflexion der Γ—c-Isotherme; bei grösseren c nimmt der Einfluss dieses Gliedes ab[1]).

4. Molekularkonstanten des orientierten p-Toluidin und der $C_6H_4NH_2$-Gruppe an verschiedenen Trennungsflächen.

LANGMUIR und HARKINS haben gezeigt, dass die Oberflächenaktivität eines Stoffes mit der Struktur seiner Moleküle aus asymme-

[1]) Die Γ—c-Isothermen können sich nicht schneiden (siehe Fig. 4), da die Adsorption Γ bei beliebiger Konzentration mit t stets abnimmt.

trisch verteilten polaren und unpolaren Gruppen im Zusammenhang steht; dabei ist die Aktivität um so grösser, je „polarer" das Molekül ist, d. h. je grösser der Unterschied in Polarität beider das Molekül bildender Teile, und je länger der Abstand zwischen ihren Zentren (die Molekülachse) ist. Die Moleküle grenzflächenaktiver Stoffe orientieren sich in der Grenzschicht derart, dass ihre polaren Gruppen (OH, $COOH$, NH_2, wie auch Doppelbindungen) zum Inneren der stärker polaren Phase (Wasser) gerichtet sind (sozusagen im Wasser gelöst sind), während die mit ihnen verbundenen unpolaren Kohlenwasserstoffketten bestrebt sind, normal zur Wasseroberfläche in der Richtung der weniger polaren Phase (Luft, Benzol) gerichtet zu sein, so, als ob sie aus der wässerigen Phase verdrängt würden. Infolge der desorientierenden Wirkung der Wärmebewegung findet eine möglichst völlige Orientierung nur bei praktischer Erreichung der Adsorptionsgrenze Γ_∞ statt. Eine solche gesättigte Adsorptionsschicht ist monomolekular, und man kann (nach Langmuir) ihre Hauptkonstanten leicht berechnen: Der von einem adsorbierten Molekül eingenommene Flächeninhalt $S_\infty = \frac{1}{N \cdot \Gamma_\infty}$ ($N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$), die Achsenlänge δ des orientierten Moleküls (der Kohlenwasserstoffkette), d. h. die Schichtdicke, und die Entfernung $\Delta\,\delta$ zwischen den benachbarten C-Atomen in der normalen Kette (δ-Zunahme pro CH_2-Gruppe). Es ist leicht zu ersehen, dass $\delta = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{D}$, wobei M das Molekulargewicht, D die Dichte des adsorbierten Stoffes bedeuten. S_∞ ist eine für die polare Gruppe a charakteristische Konstante, welche, wie dies die Langmuirsche Theorie verlangt, von der Achsenlänge δ des Moleküls — von der unpolaren Gruppe b — unabhängig bleibt. S_∞ verändert sich in weitem Intervall fast nicht mit der Temperatur [Rehbinder[1])].

Die Grenzflächenaktivität von p-Toluidin und Anilin [nach Messungen von Wl. Polin[2]) im Laboratorium von Rehbinder] ist von uns an verschiedenen flüssigen Trennungsflächen (Wasser | Hexan, Benzol, Toluol, Wasser | Luft) nach Erreichung des Verteilungsgleichgewichts untersucht worden[3]), und es erwies sich, wie wir das früher

---

[1]) P. Rehbinder, Z. physikal. Ch. **111**, 447. 1924. **121**, 103. 1926. Biochem. Z. **187**, 19, 31. 1927. [2]) Wl. Polin, Ber. Industr. Pädagog. Inst., phys.-mathem. Serie, Nr. 6. 1929. [3]) Diese Messungen sollen in einer weiteren Arbeit eingehender behandelt werden. Die Grenzflächenaktivitäten von beiden Seiten der Trennungsfläche sind den Gleichgewichtskonzentrationen (bzw. Löslichkeiten) des Stoffes in beiden Phasen

hauptsächlich an Fettsäuren gezeigt haben, dass S_∞ für Anilin und p-Toluidin, d. h. für die $C_6H_4NH_2$-Gruppe, an verschiedenen Grenzflächen gleich ist [siehe Tabelle 5[1])].

Tabelle 5. Molekulare Konstanten für p-Toluidin und Anilin an verschiedenen Trennungsflächen.

	p-Toluidin $CH_3C_6H_4NH_2$			Anilin $HC_6H_4NH_2$	
	H_2O | Luft (Dampf)	H_2O | Benzol	H_2O | Hexan	H_2O | Luft (Dampf)	H_2O | Toluol
$S_\infty =$	$25{\cdot}4 \cdot 10^{-16}$	$(28{\cdot}1 \cdot 10^{-16})$	$24{\cdot}6 \cdot 10^{-16}$	$28{\cdot}4 \cdot 10^{-16}$	$29{\cdot}4 \cdot 10^{-16}$ cm²/Molekül
$\Gamma_\infty =$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	$(5{\cdot}8 \cdot 10^{-10})$	$6{\cdot}16 \cdot 10^{-10}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm²
$\delta =$	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$	—	—	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm	—

Aus $\delta_{(p\text{-Tol})}$ und $\delta_{(\text{Anilin})}$ erhalten wir $\Delta\delta_{CH_2} = \delta_1 - \delta_2 = 1{\cdot}5$ Å; aus röntgenographischen Untersuchungen (W. Bragg) hat man $\Delta\delta = 1{\cdot}2$ bis $1{\cdot}3$ Å[2]) gefunden. Dies bestätigt den einfachen Charakter der Orientierung von p-Toluidinmolekülen in gesättigten Adsorptionsschichten.

Das vorgehende Homolog des p-Toluidins — das Anilin. ist nicht anomal oberflächenaktiv; seine wässerigen Lösungen zeigen 1. keine Zunahme der σ mit t (nur eine starke Verminderung von $\gamma = -\frac{\partial\sigma}{\partial T}$-Werten mit t) und weisen 2. keine merklichen Inflexionspunkte auf den σ—c- bzw. Γ—c-Isothermen auf. Das gestattet uns anzunehmen, dass diese zwei Eigenschaften eng verbunden sind.

Tabelle 6. $\gamma = -\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ einer wässerigen Anilinlösung[3]) $c = 0{\cdot}33$ Mol/Liter in Abhängigkeit von t.

$t =$	15·8°	20·0°	25·95°	30·0°	41·2°
$\gamma =$	+ 0·070	+ 0·060	+ 0·047	+ 0·041	+ 0·035

Es besteht für Anilin und p-Toluidin die Traubesche Regel: für $t = 20°$ C haben wir

$$\beta = \frac{(G_{\max})_{\text{Tol}}}{(G_{\max})_{\text{Anil}}} \sim 3{\cdot}8.$$

annähernd umgekehrt proportional; da $c_{\text{Hex}} > c_{\text{Wass}}$ ist, so ist $G_{\text{Hex}} < G_{\text{Wass}}$ (Rehbinder, Bioch. Z. **187**, 28. 1927).

1) Die Unabhängigkeit von $S_\infty (\Gamma_\infty)$ von der Natur der Trennungsfläche haben wir bereits früher gezeigt (P. Rehbinder, Z. physikal. Ch. **129**, 163. 1927; Biochem. Z. **187**, 19. 1927). 2) Rehbinder und Fr. Lagutkina haben für Äthylenglykol $\delta_{\text{Glykol}} = \Delta\delta = 1{\cdot}45$ Å und für $(S_\infty)_{\text{Glykol}} = 63$ Å² $\sim 2\,S_\infty$ (pro OH') gefunden. Nach G. Stewart (Chem. Rev. **6**, 483. 1929) ist $\Delta\delta = 1{\cdot}24$ Å (röntgenometrisch). 3) Nach Polin, loc. cit.

5. Grenzflächenaktivität und p_H.

p-Toluidin stellt eine sehr schwache Base dar (Dissoziationskonstante $k = 2 \cdot 10^{-9}$) und ist sogar in verdünnten Lösungen fast gar nicht dissoziiert. Daher sollte man seine Oberflächenaktivität seinem Molekül, nicht aber den Ionen $CH_3C_6H_4NH_2H$ zuschreiben; dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall, denn, wie die elektrometrischen Untersuchungen des KENRICK-Effekts von FRUMKIN[1]), wie auch die direkten Messungen der Oberflächenspannung von REHBINDER[2]) gezeigt haben, stellen stickstoffhaltige aliphatische Basen, nämlich die tetrasubstituierten Ammoniumbasen und ihre Salze [z. B.

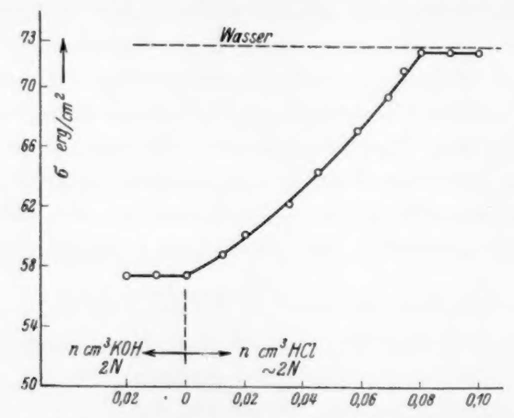


Fig. 5. Abhängigkeit der Oberflächenspannung einer *p*-Toluidinlösung ($c = 0{\cdot}0297$ Mol/Liter) von der Wasserstoffionenkonzentration $\sigma_c = \varphi\,(c_{H^\cdot})$ (Kurve der kapillarmanometrischen Titration). Die beigefügte *HCl* war 1·87 norm.

$N(C_3H_7)_4(Cl, J)$], sogenannte „WALDENsche Elektrolyte" solche stark oberflächenaktive Stoffe dar, die wie stark binäre Elektrolyte in Lösungen fast vollkommen dissoziiert sind. Ihre Aktivität *G* ist also den Ionen, nicht aber den Molekülen zuzuschreiben. In Fettsäuren sind jedoch hauptsächlich die nicht dissoziierten Moleküle oberflächenaktiv[3]).

Um zu entscheiden, ob nicht nur die Moleküle, sondern auch die Ionen von *p*-Toluidinsalzen aktiv sind, untersuchten wir den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die *G* wässeriger *p*-Toluidinlösungen. Hierbei erwies sich, dass *p*-Toluidinionen inaktiv sind. Aus einer Mikropipette wurde in das Probierröhrchen des Apparats zur

[1]) A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. **111**, 206. 1924. **116**, 503. 1925 und loc. cit. [2]) P. REHBINDER, Z. physikal. Ch. **111**, 463. 1924. [3]) Siehe z. B. WINDISCH, Z. physikal. Ch. **99**, 172. 1921. WINDISCH und DIETRICH, Koll. Z. **26**, 193. 1920.

σ-Messung, zur Toluidinlösung tropfenweise (zu je 0·01 cm³) etwa 2 norm. (1·87 norm.) HCl[1]) zugefügt und nach jeder Zugabe die σ der Lösung gemessen; dabei fand eine starke Erhöhung von σ statt, bis sie den Wert für reines Wasser fast erreicht hatte. Weitere HCl-Zugaben riefen keine Änderungen von σ mehr hervor, was einer beinahe völligen Umwandlung der Toluidinmoleküle in inaktive $CH_3C_6H_4NH_2H^{\cdot}$-Ionen, d. h. einer völligen Sättigung von *p*-Toluidin mit HCl entsprach. Die entsprechenden Kurven der „kapillarmanometrischen[2]) Titration" (siehe Fig. 5) ermöglichten eine genaue Bestimmung der *p*-Toluidinkonzentration in Lösungen[3]). Die Zugabe von Lauge (etwa 2 norm. KOH) zu Toluidinlösungen ändert seinen Dissoziationszustand nicht und ruft demnach keine Veränderung der Oberflächenspannung hervor (siehe Fig. 5).

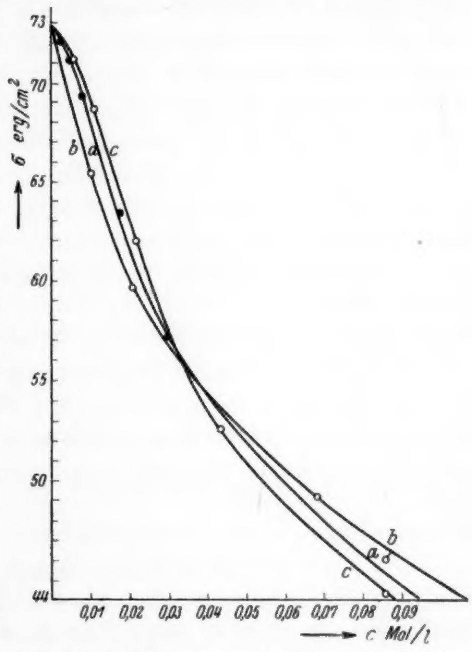


Fig. 6. Einfluss eines fremden oberflächenaktiven Stoffes (*n*-Valeriansäure) auf die $\sigma = f(c)$-Kurve von *p*-Toluidin bei $t = 20°$ C.

6. Der gegenseitige Einfluss zweier oberflächenaktiver Stoffe auf die und auf die Orientierung in der Oberflächenschicht.

Wir haben den Einfluss einer aktiven Säure der aliphatischen Reihe, der *n*-Valeriansäure, auf die Oberflächenaktivität des *p*-Toluidins untersucht. Zu bestimmten Volumen titrierter *n*-Valeriansäurelösungen wurden äquivalente Mengen von Toluidin hinzugefügt und die σ dieser Lösungen bei verschiedenen *c* und *t* gemessen (siehe Fig. 6).

[1]) Um den Verdünnungseffekt zu vermeiden. [2]) So genannt, da sie mit unserem Apparat nach der Druckmethode am bequemsten ausgeführt werden kann. [3]) Diese Methode der Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe in wässerigen Lösungen soll in einer besonderen Mitteilung behandelt werden. Über Anwendung oberflächenaktiver Stoffe als Indicatoren siehe Traube und Somogyi (Internat. Z. phys.-chem. Biol. **1**, 479. 1914), Traube (Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 947. 1915), Dubrisay (C. r. **156**, 894. 1913. **177**, 589. 1923. **178**, 205, 967. 1924. **181**, 1060. 1925).

Der Verlauf der Isotherme (Fig. 6, Kurve *c*) des „Salzes" (d. h. des äquimolaren Gemisches) wies keine additiven Eigenschaften auf; die σ—c-Isotherme des Gemisches ist ihrer Form nach der des *p*-Toluidins (Kurve *a*) ähnlicher und weicht von der Isotherme der *n*-Valeriansäure (Kurve *b*) stark ab (vorwiegender Einfluss der aromatischen Base!): Die Grenzflächeneigenschaften des Gemisches werden in der Hauptsache durch den stärker aktiven Stoff — *p*-Toluidin — bestimmt, d. h. die schwächere Komponente wird aus der Adsorptionsschicht verdrängt. Diese Ergebnisse geben uns einige Hinweise über den gegenseitigen Einfluss grenzflächenaktiver Stoffe in Lösungen[1]). Wir sehen noch, dass das „Salz" grenzflächenaktiver ist[2]) als das *p*-Toluidin (siehe Fig. 6), d. h. dass die Valeriansäure die Orientierung von *p*-Toluidinmolekülen in der Schicht begünstigt (es ist z. B. bei $t = 20°$ und bei $c = 0{\cdot}020$ für *n*-Valeriansäure $G = 430$ Gibbs, für *p*-Toluidin $G = 575$ Gibbs, für das Gemisch jedoch $G = 580$ Gibbs).

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Es ist die Oberflächenspannung wässeriger *p*-Toluidinlösungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessen und hierdurch andere Oberflächengrössen (Grenzflächenaktivität und Adsorption, der Temperaturkoeffizient $\gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ und die gesamte Oberflächenenergie $\varepsilon = \sigma + T\gamma$) berechnet worden.

2. Es ist gezeigt worden, dass *p*-Toluidin ein typisch anomal aktiver Stoff, ähnlich anderen stark aktiven Stoffen der aromatischen Reihe ist: die σ seiner wässerigen Lösungen ändert sich mit t nicht nur nach stark gekrümmten Kurven $\left(\text{veränderliche } -\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$, sondern

[1]) Über Grenzflächenaktivität in mehrkomponentigen Systemen im Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante („Polaritätsausgleichungsregel") siehe Rehbinder, Grenzflächenaktivität und Dielektrizitätskonstante (Z. physikal. Ch. **129**, 163. 1927). W. Sementschenko (Z. physikal. Ch. **129**, 178. 1927) hat die Oberflächenaktivität mit der Löslichkeit molekularstatistisch verbunden wie auch die Polaritätsausgleichungsregel bestätigt. Die experimentelle Arbeit von Prof. Sementschenko über Oberflächenaktivität und Löslichkeit erscheint demnächst. Den gegenseitigen Einfluss zweier grenzflächenaktiver Stoffe haben z. B. N. Okuneff (Bioch. Z. **198**, 296. 1928) und für die Grenzfläche *Hg* | Lösung D. Talmud (im Druck) untersucht. Siehe auch C. Wagner, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 389. 1929. [2]) Obgleich das „valeriansaure *p*-Toluidin" in der Lösung völlig hydrolysiert ist, können wir vielleicht seine Existenz in der Adsorptionsschicht annehmen.

steigt im gewissen t—c-Intervall mit der Temperatur). Eine solche Zunahme von σ mit t (positiver $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$-Wert) ist durch die Abnahme der Adsorption mit t leicht erklärbar[3]).

3. Es wurden die molekularen Konstanten von p-Toluidin in orientiertem Zustand, und zwar die Achsenlänge des orientierten Moleküls $\delta = 6{\cdot}9$ Å und der minimale Flächeninhalt pro Molekül $S_\infty \sim 26$ Å[1]) nach Langmuir (aus dem Γ_∞-Wert) bestimmt. Ein Vergleich mit den Γ_∞- und δ-Werten für das in unserem Laboratorium untersuchte Anilin zeigte, dass pro CH_2-Glied $\Delta\delta = 1{\cdot}5$ Å ist, und dass $S_\infty(\Gamma_\infty)$ stets den gleichen, für die polare Gruppe $C_6H_4NH_2$ charakteristischen Wert hat.

4. Wie bereits früher der eine von uns gezeigt hat, sind auch in diesem Falle $S_\infty(\Gamma_\infty)$- und δ-Werte von der Natur der Trennungsfläche (Wasser | Luft, Wasser | Benzol, Wasser | Hexan) unabhängig.

5. Bei Messungen der Oberflächenaktivität bei verschiedenen p_H hat sich gezeigt, dass nur die Moleküle aromatischer Basen oberflächenaktiv, ihre Ionen aber im Gegensatz zu einigen aliphatischen Basen inaktiv sind.

6. Es wurde der Einfluss eines anderen grenzflächenaktiven Stoffes (Valeriansäure) auf die Aktivität und Orientierung der p-Toluidinmoleküle untersucht und gezeigt, dass die Grenzflächeneigenschaften von Lösungen äquimolarer Gemische von Toluidin und Valeriansäure denen des p-Toluidins selbst fast ähnlich sind.

Dem Direktor des Instituts für Physik und Biophysik, Herrn Prof. Dr. P. Lasareff, sagen wir unseren besten Dank für die uns in liebenswürdiger Weise überlassenen nötigen Hilfsmittel.

---

[1]) P. Rehbinder, Bioch. Z. **187**, 31. 1927. Diese Ergebnisse werden in einer nächsten Abhandlung veröffentlicht werden. [2]) P. Rehbinder, Z. physikal. Ch. **129**, 163. 1927. Bioch. Z. **187**, 16. 1927.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.
November 1928 bis Juni 1929.

Ein Beitrag zur inneren Reibung und Diffusion in Glycerin-Wassergemischen. II.

Von

Z. W. Wolkowa.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 30.)

Es wurden die *KJ*-, *NaCl*-, *KCl*-, $BaCl_2$- und Rohrzuckerdiffusionskoeffizienten in Glycerin-Wassergemischen von verschiedenen Zähigkeiten gemessen und die Abhängigkeit der *D*-Werte von den spezifischen Volumina der Gemische untersucht. Die Volumenabhängigkeit von Fluidität und Diffusion für alle untersuchten Stoffe folgt im Intervall der spezifischen Volumen der Gemische von 0·7988 bis 0·8700 derselben Gleichung. Im Intervall $0{\cdot}8700 \leqslant V \leqslant 1{\cdot}00117$ weichen die Punkte (D, V) von der Kurve $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ ab, wobei sich die $\frac{1}{\eta D}$-Werte auffallend vergrössern. Die von R. Fricke berechneten Verdünnungswärmen der Glycerin-Wassergemische folgen im Intervall der spezifischen Volumina von 0·7966 bis 0·8300 der Kurve $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$.

In meiner I. Mitteilung[1]) habe ich festgestellt, dass im Intervall der spezifischen Volumina der Glycerin-Wassergemische von 0·7988 bis 0·8432 die Punkte $(0{\cdot}26 \cdot 10^7 \cdot D, V)$ und $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$, wo *D* die *KJ*-Diffusionskoeffizienten und η die inneren Reibungen der Gemische sind, derselben Gleichung

$$V = W\frac{1 - e^{-K\left(\frac{\eta}{\eta - \eta_0}\right)^2}}{1 + e^{-K\left(\frac{\eta}{\eta - \eta_0}\right)^2}} - C\frac{\eta}{\eta - \eta_0}\ln\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \qquad (1)$$

folgen. Die *W*-, *K*- und *C*-Parameter hängen von der Temperatur im Intervall von 10° bis 30° nur sehr wenig ab. So haben wir im Intervall der spezifischen Volumina von 0·7988 bis 0·8432

$$\frac{1}{\eta D} = \text{const} = 0{\cdot}26 \cdot 10^7$$

erhalten.

Wie ich in meiner I. Mitteilung schon gezeigt habe, konnten wir eine Veränderung des $\frac{1}{\eta D}$-Wertes erwarten, da diese Grösse für reines

---

1) Z. physikal. Ch. (A) **145**, 200. 1929.

Wasser nach den Messungen vieler Autoren gleich $0{\cdot}578 \cdot 10^7$ ist. Jetzt ist es mir gelungen, die Veränderungen der $\frac{1}{\eta D}$-Werte bis $V = 1{\cdot}00117$ (reines Wasser) eingehend zu untersuchen. Ausserdem haben W. S. TITOW und ich beobachtet, dass die von R. FRICKE berechneten Werte der Verdünnungswärmen (U_{0-15}) der Glycerin-Wassergemische von hohen Zähigkeiten ebenfalls der Kurve 1 folgen.

1. Diffusion.

Da die Zähigkeit der Glycerin-Wassergemische auf dem Gebiet der spezifischen Volumina $V > 0{\cdot}8500$ viel niedriger wurde, musste ich in die in meiner I. Mitteilung beschriebene Messungsmethode[1]) der Diffusionskoeffizienten folgende Veränderungen einführen.

1. Die unmittelbare Schichtung des reinen Lösungsmittels auf die untersuchte Lösung, die vorher in die Küvette eingeführt worden war, erwies sich als unvorteilhaft. Ich musste jetzt eine bestimmte Menge der Lösung mittels einer Pipette unter das Lösungsmittel bringen. Wenn die Lösung durch regelmässiges Ausfliessen aus der Pipette unter das Lösungsmittel geschichtet und der erste Stoss der aus der Pipette ausfliessenden Flüssigkeit vermieden wird, so werden bei einer passenden, von der Konzentration der Glycerin-Wassergemische abhängenden Anfüllungsdauer der Küvette, die Lösung und das Lösungsmittel scharf zusammentreffen. Wie der Versuch erwies, kann man im Falle viel zäherer Flüssigkeiten die Schichtungsdauer auffallend verkürzen. Um die Regelmässigkeit und die Dauer der Schichtung zu sichern, wurden die Pipetten mit zwei Kapillarrohren von entsprechenden Querschnitten versehen. Durch das obere Kapillarrohr trat die Luft in die Pipette, durch das untere floss die Lösung in die Küvette. Um die Anfüllungsdauer der Küvette zu verkürzen, musste man eine Küvette möglichst kleiner Dimensionen wählen.

2. Ich musste jetzt Küvetten von 3 bis 5 cm Höhe nehmen und die Untersuchungszeit verkürzen, damit die Diffusion nicht bis zu den äussersten Flüssigkeitsschichten vordringen könnte. In diesem Falle konnte ich, wie früher für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten, die Methode von O. WIENER benutzen. Für Glycerin-Wassergemische von niedrigeren Zähigkeiten musste man die Messungen der

[1]) Loc. cit., S. 201.

Diffusionskoeffizienten mit Hilfe einer Küvette von 3 cm Höhe durch wiederholte Messungen mit einer solchen von 5 cm Höhe kontrollieren.

3. Die Beobachtungsdauer betrug 40 Minuten, im Bereich der niedrigeren Konzentrationen der Gemische zuweilen jedoch nur 15 Minuten. Die Ablesungen fanden alle 5 Minuten statt. Die Luft im Versuchszimmer wurde während der Versuchszeit mit Hilfe eines Ventilators in Bewegung erhalten.

Die folgenden Tabellen 1, 2 und 3 bringen drei Versuche mit Glycerin-Wassergemischen von verschiedenen Konzentrationen bei $\Theta = 20°$ C, woraus ersichtlich ist, dass die durch die Gleichung

$$A = \frac{1}{4} \frac{Z_i^2 Z_{i+k}^2 (t_{i+k} - t_i)}{Z_i^2 - Z_{i+k}^2}$$

bestimmten A-Grössen während der Versuchszeit beinahe unverändert bleiben. (Z_i und Z_{i+k} stellen die Abmessungen der maximalen Strahlenabweichungen im Fernrohr in den Zeitmomenten t_i und t_{i+k} dar; $k \geqslant 1$.) Die Dimensionen der Küvette sind durch die innen gemessene Breite a, Höhe H und Länge l gegeben.

Tabelle 1. *KJ*.

Küvetten-dimensionen	Spezifisches Volumen	Vom Diffusionsbeginn t in Minuten	Z_i	$A \cdot 10^{-2}$	
$a = 1$ cm		10	22·8		
$H = 3$ cm	0·92327	15	16·6	439·8	
$l = 3$ cm		20	13·7	440·6	441·3

Der A-Mittelwert ist 440·6.

Tabelle 2. *KJ*.

Küvetten-dimensionen	Spezifisches Volumen	Vom Diffusionsbeginn t in Minuten	Z_i	$A \cdot 10^{-2}$			
		10	22·0				
$a = 1$ cm		15	18·6				
$H = 3$ cm	0·86803	20	16·5	909·5			
$l = 3$ cm		25	14·8	900·2	895·5		
		30	13·7	919·7	923·0	906·5	
		35	12·7	907·0	906·5	895·0	917·5
		40	11·95	911·5	912·0	901·0	923·0

Der $A \cdot 10^{-2}$-Mittelwert ist $908{\cdot}8 \pm 1{\cdot}7$, wo 1·7 der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerts ist.

Tabelle 3. *NaCl*.

Küvetten-dimensionen	Spezifisches Volumen	Vom Diffusionsbeginn t in Minuten	Z_i	$A \cdot 10^{-2}$		
		10	16·9			
$a = 1$ cm		15	13·7			
$H = 5$ cm	1·00117	20	12·0	435·6		
$l = 5$ cm		30	9·8	434·6	443·7	
		35	9·05	430·7	436·1	434·5
		40	8·5	435·2	439·5	435·0

Der $A \cdot 10^{-2}$-Mittelwert ist $436·1 \pm 2·5$.

Ich habe die *KJ*-, *NaCl*-, *KCl*-, $BaCl_2$- und Rohrzuckerdiffusionskoeffizienten in Glycerin-Wassergemischen von verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Daten meiner Messungen sind in Tabelle 4 gegeben, wo ν_1 und ν_2 die mit Hilfe des Refraktometers von Pulfrich (C. Zeiss, Modell A, 1929) gemessenen Brechungsexponenten der Lösung und des Lösungsmittels bezeichnen. Die Entfernung δ von der Mitte der Küvette bis zu der Skala betrug 319·5 cm. Alle Messungen sind bei $\Theta = 20°$ C vorgenommen worden. Die Diffusionskoeffizienten D wurden wie früher nach der O. Wienerschen Formel

$$D = \frac{(\nu_1 - \nu_2)^2 a^2 \delta^2}{4 \pi A}$$

berechnet.

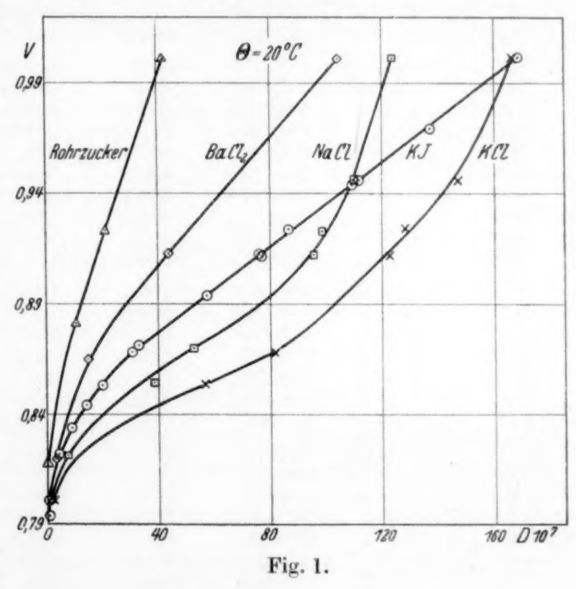


Fig. 1.

Die Daten der Tabelle 4 sind auf Fig. 1 dargestellt, wo die $D \cdot 10^7$-Werte als Abszissen und die spezifischen Volumina als Ordinaten dienen.

Die von mir gemessenen *KJ*-, *NaCl*-, $BaCl_2$- und Rohrzuckerdiffusionskoeffizienten in reinem Wasser bei $\Theta = 20°$ C stimmen mit den von anderen Autoren bestimmten Koeffizienten (bei Reduktion

Tabelle 4.

Stoff	$a \cdot H \cdot l$	$\nu_2 - \nu_1$	$A \cdot 10^{-2}$	V	$D \cdot 10^7$	$D \cdot 10^7$ Mittelwert
KJ	1·3·3	0·005603	1274	0·8526	20·013	
KJ	1·3·3	0·005603	1273	0·8526	20·025	20·02
KJ	1·3·3	0·005865	911·6	0·86803	30·656	
KJ	1·3·3	0·005865	908·8	0·86803	30·745	30·70
KJ	1·3·3	0·005556	746·5	0·8705	33·59	
KJ	1·3·3	0·005556	786·2	0·8705	31·90	32·74
KJ	1·3·3	0·007925	881·7	0·8932	57·86	
KJ	1·3·3	0·007431	792·0	0·8932	56·59	
KJ	1·3·3	0·007431	775	0·8932	57·86	57·44
KJ	1·3·3	0·00695	502·9	0·9115	78·02	
KJ	1·3·3	0·00695	522·5	0·9115	75·06	76·54
KJ	1·3·3	0·005619	340	0·9125	75·43	
KJ	1·3·3	0·005619	338·5	0·9125	75·76	75·60
KJ	1·3·3	0·006844	439·4	0·9233	86·59	
KJ	1·3·3	0·006844	440·6	0·9233	86·37	86·48
KJ	1·3·3	0·006433	308·9	0·9443	108·82	
KJ	1·3·3	0·006433	304·2	0·9443	110·49	109·65
KJ	1·5·5	0·006072	266·85	0·9460	111·2	
KJ	1·5·5	0·006072	269·5	0·9460	112·2	111·7
KJ	1·5·5	0·006237	232·5	0·9692	135·9	
KJ	1·5·5	0·006237	230·1	0·9692	137·33	136·62
KJ	$4^{1}/_{2}$·5·5	0·006114	344·8	1·00117	—	168·2
NaCl	1·0·8·0·8	0·004061	11719	0·8007	—	1·151
NaCl	1·0·8·0·8	0·004497	2371	0·8217	—	6·928
NaCl	1·3·3	0·005745	694·7	0·8535	38·59	
NaCl	1·3·3	0·005745	687·2	0·8535	39·01	38·8
NaCl	1·3·3	0·00645	639·1	0·8706	—	52·87
NaCl	1·3·3	0·00716	436·1	0·91254	95·49	
NaCl	1·3·3	0·00716	436·1	0·91254	95·49	95·49
NaCl	1·5·5	0·006951	398·7	0·9240	98·45	98·45
NaCl	1·5·5	0·007628	428·2	0·9460	—	110·4
NaCl	1·5·5	0·008142	436·0	1·00117	—	123·8
KCl	1·0·8·0·8	0·001684	1171·8	0·8007	—	1·976
KCl	1·3·3	0·004102	243·2	0·8535	—	56·21
KCl	1·3·3	0·00472	182·79	0·8680	—	78·65
KCl	1·3·3	0·00530	186·7	0·9125	122·2	
KCl	1·3·3	0·00530	188·1	0·9125	121·4	121·8
KCl	1·5·5	0·005519	194·2	0·9240	—	127·4
KCl	1·5·5	0·005878	191·2	0·94603	—	146·76
$BaCl_2$	1·0·8·0·8	0·003799	3165·0	0·8197	—	3·70
$BaCl_2$	1·3·3	0·004476	1044·0	0·8647	15·167	
$BaCl_2$	1·3·3	0·004476	1079·0	0·8647	14·668	
$BaCl_2$	1·3·3	0·004476	1062·0	0·8647	14·91	14·92
$BaCl_2$	1·3·3	0·005443	551	0·9125	43·697	43·697
$BaCl_2$	$4^{1}/_{2}$·5·5	0·00430	494·3	1·00117	106·0	
$BaCl_2$	1·3·3	0·006036	286·6	1·00117	103·2	104·6
Rohrzucker	1·0·8·0·8	0·00339	12410	0·8177	0·7523	
„	1·0·8·0·8	0·003728	14250	0·8177	0·7936	0·773
„	1·3·3	0·00538	2222	0·8816	10·58	10·58
„	1·3·3	0·006292	1494	0·92314	21·53	
„	1·3·3	0·006292	1505	0·92314	21·37	21·45
„	$4^{1}/_{2}$·5·5	0·00683	1720	1·00117	—	42·10

auf gleiche Temperatur) überein, wobei wir eine solche Reihenfolge dieser Grössen haben:

$$D_{\text{Rohrzucker}} < D_{BaCl_2} < D_{NaCl} < D_{KCl} < D_{KJ}$$ [1]).

In Glycerin-Wassergemischen ist diese Reihenfolge gestört. So haben wir z. B. bei $V = 0{\cdot}9400$

$$D_{\text{Rohrzucker}} < D_{BaCl_2} < D_{NaCl} < D_{KJ} < D_{KCl}$$

und bei $V = 0{\cdot}8700$

$$D_{\text{Rohrzucker}} < D_{BaCl_2} < D_{KJ} < D_{NaCl} < D_{KCl}.$$

Der letzte Zusammenhang bleibt im Intervall der spezifischen Volumina der Glycerin-Wassergemische von 0·8700 bis 0·7988 erhalten und die Beziehungen

$$\frac{D_{\text{Rohrzucker}}}{D_{KJ}};\quad \frac{D_{NaCl}}{D_{KJ}};\quad \frac{D_{KCl}}{D_{KJ}};\quad \frac{D_{BaCl_2}}{D_{KJ}}$$

bleiben beinahe konstant.

Auf dem Gebiet der spezifischen Volumina von 0·7988 bis 0·8432 ist, wie das in meiner I. Mitteilung festgestellt worden war, $\frac{1}{\eta D_{KJ}} = 0{\cdot}26 \cdot 10^7$; für die anderen untersuchten Stoffe erhielten wir jetzt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\eta D_{\text{Rohrzucker}}} &= 1{\cdot}04 \cdot 10^7 \\ \frac{1}{\eta D_{BaCl_2}} &= 0{\cdot}43 \cdot 10^7 \\ \frac{1}{\eta D_{NaCl}} &= 0{\cdot}155 \cdot 10^7 \\ \frac{1}{\eta D_{KCl}} &= 0{\cdot}09 \cdot 10^7 \end{aligned}\right\}. \tag{2}$$

2. Diffusion und innere Reibung des Lösungsmittels.

Fig. 2 zeigt die mittels der Gleichung (1) berechnete Kurve AB und den nach den E. MÜLLERschen Daten bei $V = 0{\cdot}9546$ ermittelten, durch das Kreuzchen bezeichneten Punkt $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$. Dieser Punkt C ist mit der Kurve AB durch eine Punktlinie verbunden. Bei Fortsetzung dieser Punktlinie können wir bis zum Punkt $\left(\frac{1}{\eta_0}, V_0\right)$ für reines Wasser gelangen.

---

[1]) Es wurden beinahe 5% ige Lösungen der Stoffe benutzt.

Auf Fig. 2 sind durch Kreise bezeichnete Punkte $(0{\cdot}26 \cdot 10^7 \cdot D, V)$ für KJ aufgetragen. Wir können annehmen, dass diese Punkte im Volumenintervall von 0·7988 bis 0·8700 mit der Kurve $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ übereinstimmen, und für $V > 0{\cdot}87$ der Geraden MN folgen. Der Winkelkoeffizient dieser Geraden MN beträgt 0·00375 cm²/sec. Diese Gerade kann man als eine Tangente der Kurve AB in dem Punkt, der zwischen $V = 0{\cdot}86$ und $V = 0{\cdot}87$ liegt, annehmen. So verändert sich der

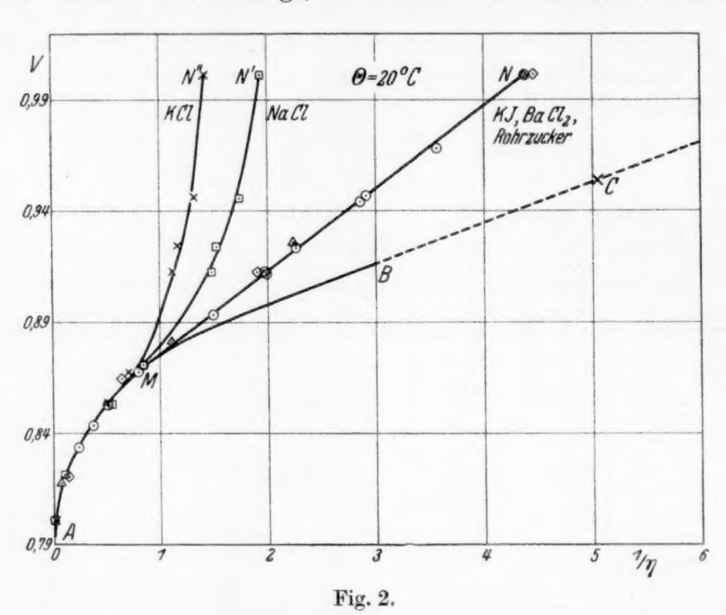


Fig. 2.

$\frac{1}{\eta D_{KJ}}$-Wert von $0{\cdot}26 \cdot 10^7$ bis $0{\cdot}578 \cdot 10^7$ im Volumenintervall von 0·87 bis 1·00117 ununterbrochen, wobei die Punkte $(0{\cdot}26 \cdot 10^7 \cdot D, V)$ der Geraden MN folgen. Aus den Gleichungen (2) ist ersichtlich, dass wir im Volumenintervall von 0·7988 bis 0·8700

$$\frac{1}{\eta} = 1{\cdot}04\, D_{\text{Rohrzucker}} \cdot 10^7 = 0{\cdot}43\, D_{BaCl_2} \cdot 10^7 = 0{\cdot}26\, D_{KJ} \cdot 10^7$$
$$= 0{\cdot}115\, D_{NaCl} \cdot 10^7 = 0{\cdot}09 \cdot D_{KCl} \cdot 10^7$$

haben. Die Punkte $(aD \cdot 10^7, V)$ für die anderen geprüften Stoffe, wie auch für KJ, folgen demnach der Kurve $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ im Volumenintervall von 0·7988 bis 0·8700. Für die spezifischen Volumina $V > 0{\cdot}87$ folgen

die Punkte $(1{\cdot}04\,D_{\text{Rohrzucker}}\cdot 10^7, V)$ und $(0{\cdot}43\,D_{BaCl_2}\cdot 10^7, V)$ der Geraden MN, und die Punkte $(0{\cdot}155\,D_{NaCl}\cdot 10^7, V)$ und $(0{\cdot}09\cdot D_{KCl}10^7, V)$ ergeben die Kurven MN' und MN'' (siehe Fig. 2).

3. Verdünnungswärme U_{0-15} und innere Reibung.

R. Fricke[1]) hat die Wasserdampfspannungen über den zähen Glycerin-Wassergemischen bei 0° und 15° gemessen. Nach diesen Werten hat er die Verdünnungsarbeiten A_{15} und nach der Formel von

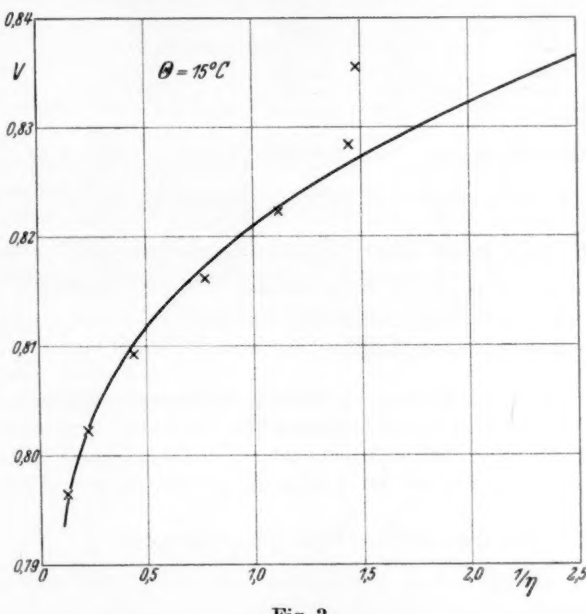


Fig. 3.

Kirchhoff die Verdünnungswärmen U_{0-15} der Glycerin-Wassergemische im Intervall der spezifischen Volumina von 0·7966 bis 0·8809 berechnet. Da die W-, K- und C-Parameter der Kurve (1) sich als von der Temperatur unabhängig erwiesen (wenigstens im Intervall von 10° bis 30°), so haben wir die Kurve $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ für 15° C nach der Gleichung (1) berechnet. Dabei erwies sich die Beziehung $\frac{\eta}{U_{0-15}}$ im Volumenintervall von 0·7966 bis 0·8300 beinahe unverändert und

[1]) R. Fricke, Z. Elektrochem. 38, 441. 1927.

gleich 1·9. So folgen also bei 15° C die Punkte $\left(1{\cdot}9\,\frac{1}{U_{0-15}}, V\right)$ der Kurve $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$, wie das auch aus Tabelle 5 und Fig. 3 ersichtlich ist.

Tabelle 5.

V	$\frac{1}{\eta}$	$\frac{1}{U_{0-15}}$	$\frac{1}{U_{0-15}}\cdot 1{\cdot}9$	$\varDelta\left(\frac{1}{\eta}-\frac{1{\cdot}9}{U_{0-15}}\right)$	$\varDelta\left(\frac{1}{\eta}-\frac{1{\cdot}9}{U_{0-5}}\right)100\%$
0·79655	0·132	0·06414	0·1218	— 0·0102	7%
0·80225	0·222	0·1154	0·2192	— 0·0028	1·3%
0·80943	0·405	0·2283	0·433	+ 0·028	7%
0·81611	0·703	0·40651	0·772	+ 0·069	9%
0·8223	1·095	0·58139	1·1046	+ 0·0096	0·9%
0·8285	1·509	0·75188	1·429	— 0·080	5%

Die Abweichungen der Punkte $\left(1{\cdot}9\,\frac{1}{U_{0-15}}, V\right)$ von der Kurve $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ kann man durch die Berechnungsfehler der U_{0-15}-Werte erklären. Ob man solch eine Beziehung zwischen den η- und U_{0-15}-Werten in Lösungen hoher Konzentrationen als allgemein annehmen kann, und wie man diese Beziehung formulieren muss, das hoffen wir in nächster Zeit zu entscheiden.

Moskau, Physikal. Laborat. d. Pädagog. Liebknecht-Instituts.
Februar 1930.

Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3-KBr$ in Äthylenbromid.

Von

W. A. Plotnikow und W. A. Kikez.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 30.)

Das System $AlBr_3$—KBr in $C_2H_4Br_2$ zeigt eine ziemlich bedeutende elektrische Leitfähigkeit.

Die kryoskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass in der Äthylenbromidlösung die Hälfte der Moleküle $AlBr_3$ verdoppelt sind, und dass durch Zugabe von KBr zur $AlBr_3$-Lösung in $C_2H_4Br_2$ die Gefriertemperatur der Lösung steigt. Das weist auf die Bildung von polymeren Komplexen des Aluminiumbromids und Kaliumbromids in Äthylenbromidlösungen hin nach dem Schema:

$$2\,AlBr_3 + nKBr = Al_2Br_6\,.\,nKBr.$$

Bei Elektrolyse mit Platinelektroden scheidet sich auf der Kathode Äthylen, auf der Anode Brom aus.

Die Zersetzungsspannung ist 0·64 Volt.

Die bedeutende Zähigkeit der Lösung bei der ziemlich grossen Leitfähigkeit lässt vermuten, dass, abgesehen von der unbedeutenden Grösse der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, der Komplex in hohem Grade in Ionen zerfällt.

1. Ausgangsstoffe und Arbeitsmethode.

Äthylenbromid, das wir, wie üblich, aus Äthylen und Brom erhielten, wurde über $CaCl_2$ getrocknet und durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation gereinigt. Für die Untersuchung wurde ein bei konstanter Temperatur siedendes Präparat angewandt.

Das Aluminiumbromid wurde durch Einwirkung von Brom auf Aluminiumdraht erhalten und durch dreimalige Destillation gereinigt. Zur Untersuchung nahmen wir das schneeweisse Präparat. Das Kaliumbromid von Kahlbaum wurde gepulvert und durch Glühen im Tiegel getrocknet. Die nicht in Pulver zerriebenen Kristalle lösen sich schwer in der Äthylenbromidlösung des $AlBr_3$.

Die Leitfähigkeitsmessung wurde in einem Gefäss mit angeschliffenem Stopfen und nicht platinierten Elektroden mit Brücke und Telephon ausgeführt. Die Messungstemperatur war 25°.

In das Messgefäss wurde zuerst durch Schmelzen das Aluminiumbromid gebracht, danach das $C_2H_4Br_2$ zugefügt und endlich KBr allmählich in abgewogenen Portionen zugegeben.

Bei der Arbeit ist es wichtig, jede Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden, weil in Gegenwart von Feuchtigkeit die elektrische Leitfähigkeit bedeutend steigt. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung des Aluminiumbromids im Äthylenbromid steigt auf das 100fache, wenn man einige Sekunden über den Gefässen atmet.

Bei der Abwesenheit von Feuchtigkeit änderte sich die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen sogar bei längerem Stehen nicht.

So hatte eine Lösung mit einem Gehalt von 0·38 Mol KBr auf 1 Mol $AlBr_3$ und 0·75 Mol $AlBr_3$ auf 1 Mol $C_2H_4Br_2$ eine elektrische Leitfähigkeit von 0·004835 und nach 20 Stunden von 0·004842, d. h. sie blieb praktisch unverändert.

2. Elektrische Leitfähigkeit.

Da die Konzentrationsänderung dadurch erreicht wurde, dass wir immer neue Portionen von Kaliumbromid zufügten, blieb das Verhältnis von Aluminiumbromid zu Äthylenbromid innerhalb derselben Versuchsreihe konstant, änderte sich aber beim Übergang von einer Versuchsreihe zur anderen.

Der Anschaulichkeit wegen sind die Resultate mehrerer Versuchsreihen zu einer Tabelle bzw. Kurve vereinigt, bei denen das Verhältnis $AlBr_3 : C_2H_4Br_2$ nahezu das gleiche war. In diesen Fällen nahmen wir das Verhältnis $AlBr_3 : C_2H_4Br_2$ als konstant an; auf die Ordinate trugen wir die spezifische Leitfähigkeit, auf die Abszisse die Molzahl KBr pro Mol $AlBr_3$ auf.

Tabelle 1.

Nr. d. Versuchsreihe	$\frac{m\ AlBr_3}{m\ C_2H_4Br_2}$	$\frac{m\ KBr}{m\ AlBr_3}$	$\varkappa \cdot 10^3$
16	0·22	0·023	0·12
17	0·22	0·105	0·45
8	0·24	0·120	0·70
16	0·22	0·133	0·60
17	0·22	0·155	0·79
8	0·24	0·307	2·01
17	0·22	0·319	1·99
17	0·22	0·38	2·34
17	0·22	0·468	2·95

Tabelle 2.

Nr. d. Versuchsreihe	$\frac{m\ AlBr_3}{m\ C_2H_4Br_2}$	$\frac{m\ KBr}{m\ AlBr_3}$	$\varkappa \cdot 10^3$
14	0·35	0·071	0·47
5	0·35	0·16	1·39
5	0·35	0·27	2·55
14	0·36	0·36	3·50
14	0·36	0·50	4·30

Tabelle 3.

Nr. d. Versuchsreihe	$\frac{m\ AlBr_3}{m\ C_2H_4Br_2}$	$\frac{m\ KBr}{m\ AlBr_3}$	$\varkappa \cdot 10^3$
4	0·50	0·02	0·09
4	0·50	0·04	0·25
9	0·50	0·04	0·25
4	0·50	0·074	0·62
4	0·50	0·083	0·78
9	0·50	0·10	1·04
13	0·51	0·103	1·02
4	0·50	0·11	1·09
9	0·50	0·17	2·01
13	0·51	0·24	2·86
9	0·50	0·30	3·52
13	0·51	0·34	4·07
13	0·51	0·42	4·62

Tabelle 4.

Nr. d. Versuchsreihe	$\frac{m\ AlBr_3}{m\ C_2H_4Br_2}$	$\frac{m\ KBr}{m\ AlBr_3}$	$\varkappa \cdot 10^3$
15	0·76	0·022	0·20
11	0·78	0·081	0·95
15	0·76	0·136	0·76
11	0·78	0·17	2·34
11	0·78	0·25	3·29
15	0·76	0·253	3·41
11	0·78	0·34	4·54
15	0·76	0·38	4·83
11	0·78	0·395	4·78
11	0·78	0·48	5·27

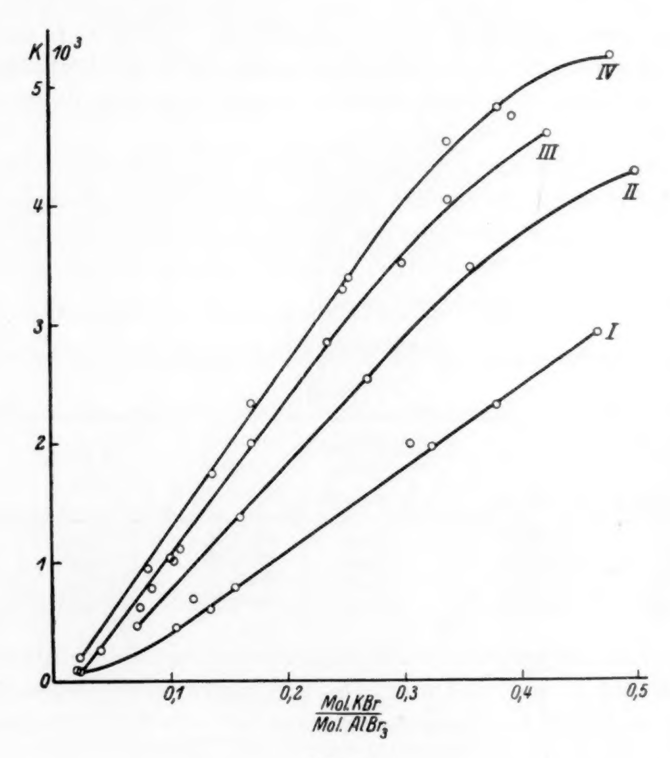


Fig. 2.

Die Resultate der Messungen, die in den Tabellen 1 bis 4 und Fig. 1 angeführt wurden, zeigen, dass mit Konzentrationszunahme des Kaliumbromids auch die spezifische Leitfähigkeit ansteigt. Gehen wir in der Fig. 1 in der vertikalen Richtung von der unteren Kurve zur oberen über, so bekommen wir auf den vier Kurven vier verschiedene Punkte, die einem und demselben Molverhältnis von $KBr:AlBr_3$ und verschiedenem Molverhältnis von $AlBr_3:C_2H_4Br_2$, folglich verschiedenem Verhältnis von $KBr:C_2H_4Br_2$ entsprechen.

Mit anderen Worten: Diese vier Punkte entsprechen den Lösungen eines und desselben Gemisches von $AlBr_3$ und KBr in verschiedenen Mengen von $C_2H_4Br_2$.

Aus der Figur ist zu sehen, dass die spezifische Leitfähigkeit eines Gemisches von KBr und $AlBr_3$ mit Zunahme an $C_2H_4Br_2$, d. h. mit wachsender Verdünnung, sinkt.

Die Lösungen von $AlBr_3$ und $C_2H_4Br_2$ sind gesättigt bei 0·8 Mol $AlBr_3$ auf 1 Mol $C_2H_4Br_2$ (für 25°). Für das ternäre System gelang es nicht, einen grösseren Gehalt an KBr als $^1/_2$ Mol KBr auf 1 Mol $AlBr_3$ zu erhalten. Beim Erwärmen steigt wohl die Löslichkeit des Kaliumbromids, aber beim Erkalten solcher Lösungen fallen nadlige Kristalle aus.

Der Gang der hier gefundenen Kurven ist vollständig analog dem Gang der Kurven, die für das System $AlBr_3$—KBr in Benzol erhalten wurden[1]), und auch die Rolle des Äthylenbromids bei der elektrischen Leitfähigkeit des Systems $AlBr_3$—KBr ist vollständig analog der Rolle des Benzols für das gleiche System.

3. Das Molekulargewicht des Aluminiumbromids in Äthylenbromid.

Tabelle 5.

Gewicht $AlBr_3$ in Gramm	Gewicht $C_2H_4Br_2$ in Gramm	Gefrierpunkt $C_2H_4Br_2$ in Graden	ΔT in Graden	In Proz. $AlBr_3$	M
1·7285	27·2965	6·590	2·260	5·95	349
2·1780	30·5600	6·590	2·415	6·60	369
1·9700	20·9300	6·590	3·150	8·60	371
3·6564	28·7040	6·590	4·149	11·30	382

Die hier angegebenen Zahlen zeigen, dass ein Teil der Aluminiumbromidmoleküle assoziiert sind. Das scheinbare Molekulargewicht und folglich auch der Assoziationsgrad steigt mit der Konzentration.

[1]) W. A. Plotnikow und S. Jakubson, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 251. 1928.

Nimmt man für eine 6%ige Lösung das scheinbare Molekulargewicht zu 356 an, so finden wir für den Koeffizienten i, d. h. das Verhältnis vom normalen Molekulargewicht zum scheinbaren:

$$i = \frac{267}{356} = \frac{3}{4}.$$

Bezeichnen wir mit α den Teil der normalen Moleküle, die polymerisiert als Doppelmoleküle nach der Gleichung $2\,AlBr_3 = Al_2Br_6$ vorliegen, so ist $i = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{2} = 1 - \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{4}$. Daraus finden wir $\alpha = \frac{1}{2}$.

Das bedeutet, dass die Hälfte der normalen Moleküle zu Doppelmolekülen polymerisiert ist, d. h. in Lösung auf jedes Doppelmolekül Al_2Br_6 zwei einfache Moleküle kommen.

Die Messungen wurden nach der Methode von Beckmann in Gefässen mit eingeschliffenen Stopfen und elektromagnetischer Rührung ausgeführt.

Die Berechnungen wurden nach der Formel

$$M = \frac{S \cdot 1{\cdot}25 \cdot 1000}{\Delta T \cdot g}$$

ausgeführt, worin bedeuten:

S = das Gewicht des gelösten Stoffes,
12·5 = die Konstante für Äthylenbromid[1]),
ΔT = Gefrierpunktserniedrigung,
g = das Gewicht des Lösungsmittels.

4. Kryoskopische Untersuchung des Systems KBr—$AlBr_3$ in Äthylenbromid.

Tabelle 6.

	Gewicht $AlBr_3$ in Gramm	Gewicht $C_2H_4Br_2$ in Gramm	Gewicht KBr in Gramm	Gefrierpunkt[2]) in Graden	Temperaturerhöhung in Graden
I.	1·7285	27·2965	—	4·330	—
	1·7285	27·2965	0·0162	4·365	0·135
	1·7285	27·2965	0·0606	4·470	0·140
	1·7285	27·2965	0·0922	4·578	0·248
II.	3·6564	28·7040	—	2·441	—
	3·6564	28·7040	0·0106	2·461	0·020
	3·6564	28·7040	0·0320	2·485	0·044
	3·6564	28·7040	0·1101	2·555	0·114

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. II, S. 427. 1923.
[2]) In relativer Zählung des Beckmann-Thermometers.

Aus den Tabellen ist zu ersehen, dass durch Zugabe von Kaliumbromid zur Lösung von $AlBr_3$ in $C_2H_4Br_2$ der Gefrierpunkt nicht sinkt, sondern steigt.

Die sich bei der Auflösung von KBr abspielende Reaktion kann man durch folgende Gleichung darstellen:

$$2AlBr_3 + nKBr = Al_2Br_6 . nKBr.$$

Beim Vergleich der Versuchsreihen I und II zeigt sich, dass durch Zugabe von Kaliumbromid in verdünnter Lösung die Polymerisation mehr vergrössert wird, als in konzentrierten Lösungen.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit der oben angeführten Grösse des Molekulargewichts des Aluminiumbromids in $C_2H_4Br_2$. Schreibt man dem Komplex die oben angeführte Formel zu, so verläuft die Reaktion von KBr mit den Doppelmolekülen Al_2Br_6 nach folgendem Schema:

$$Al_2Br_6 + nKBr = Al_2Br_6 . nKBr.$$

In diesem Falle wird durch die KBr-Zugabe die Zahl der Moleküle in der Lösung nicht geändert. Dabei wird die elektrolytische Dissoziation nicht berücksichtigt.

Offenbar muss die Änderung des Gefrierpunktes um so geringer sein, je mehr Aluminiumbromidmoleküle assoziiert sind.

In der angeführten Gleichung betrachten wir nur den einfachsten Fall der Polymerisation zur Doppelmolekülbildung. Der gebildete Komplex zerfällt aber in Ionen; darum ist es zur Erklärung der kryoskopischen Daten nötig anzunehmen, dass in den Komplex mehr als zwei Moleküle Aluminiumbromid eintreten.

5. Die Elektrolyse.

Elektrolysiert wurde eine Lösung, die 31% $AlBr_3$ und 1·5% KBr enthielt. Als Kathode diente eine Kupferplatte, als Anode eine Silberplatte. Bei der Elektrolyse konnte man eine Aluminiumanode nicht anwenden, da sich Aluminium bei Anwesenheit von Aluminiumbromid in Äthylenbromid löst.

Die Spannung war 12 Volt. Zu Beginn war die Stromstärke gleich 0·1 Milliamp. auf 200 mm². Während der Elektrolyse stieg die Stromstärke aber nach 9 Stunden auf 9·6 Milliamp.

Während der Elektrolyse bedeckte sich die Kupferkathode mit einer blanken Silberschicht, die Silberanode zeigte eine bedeutende Gewichtsabnahme (0·2087 g).

Bei der Elektrolyse einer Lösung von 40% $AlBr_3$ und 2% KBr wurden analoge Resultate erhalten.

Die Stromstärke stieg im Laufe von $5^1/_2$ Stunden von 1 auf 9 Milliamp., dabei löste sich auf der Anode 0·1438 g Silber, während sich im Coulometer 0·1168 g Silber ausschieden, d. h. auf der Anode löste sich etwa 20% mehr Silber auf, als sich im Coulometer ausgeschieden hat.

Auf Grund der ausgeführten Versuche darf man schliessen, dass sich infolge der Elektrolyse mit der Silberanode primär Brom ausscheidet, das $AgBr$ bildet, das sich dann löst und die Leitfähigkeit der Lösung erhöht. Der in der Lösung gebildete Silberkomplex scheidet nun auf der Kathode Silber aus.

Diese Folgerung wird auch durch folgende Tatsachen bestätigt:

1. Auf der Anode wurde eine sehr kleine Menge $AgBr$ gefunden.
2. Metallisches Silber löst sich in Äthylenbromidlösung nicht.

Während der Elektrolyse mit einer Platinanode findet eine Leitfähigkeitsänderung nicht statt, es ist aber eine bedeutende Gasblasenbildung auf der Kathode zu beobachten.

In diesem Falle reagiert das auf der Kathode ausgeschiedene Aluminium in Gegenwart von $AlBr_3$ mit dem Äthylenbromid nach der Gleichung:

$$3\,C_2H_4Br_2 + 2\,Al = 3\,C_2H_4 + 2\,AlBr_3.$$

6. Die Zersetzungsspannung.

Die Messung der Zersetzungsspannung wurde wie üblich ausgeführt.

Es wurde eine Lösung von 16·7% $AlBr_3$ und 0·9% KBr untersucht. Die Zersetzungsspannung war 0·58 Volt, wie es aus der Fig. 2 (S. 222) zu sehen ist.

Nach der oben angeführten Formel des Kathodenprozesses scheidet sich bei der Elektrolyse mit den Platinkathoden auf der Kathode C_2H_4, auf der Anode aber eine äquivalente Menge Brom aus. Summiert man die Anoden- und Kathodenprozesse, so ergibt sich, dass bei der Elektrolyse folgende Reaktion stattfindet:

$$C_2H_4Br_2 = C_2H_4 + Br_2.$$

Die Wärme der Gegenreaktion Q ist nach BERTHELOT[1]) 29·3 Cal. Setzt man diese Grösse in die THOMSONsche Formel $E = \frac{Q}{n \cdot 23}$ ein

[1]) BERTHELOT, Ann. Chim. (5) **9**, 296. 1876.

und beachtet man, dass die oben angeführte Gleichung zwei Äquivalenten ($n = 2$) entspricht, so ist

$$E = 0{\cdot}64 \text{ Volt.}$$

Diese Grösse muss man nur als angenähert betrachten, da die Thomsonsche Formel den Temperaturkoeffizienten nicht beachtet und bei der Q-Berechnung die Lösungswärme vernachlässigt war. Darum darf man die Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werte als befriedigend ansehen.

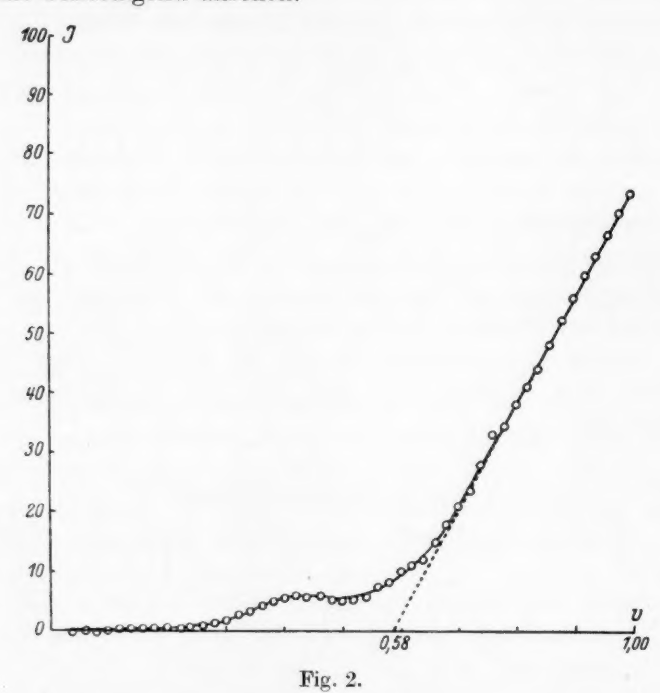


Fig. 2.

7. Die Natur des Elektrolyts.

Um die Natur des Elektronengleichgewichts in dem von uns untersuchten ternären System zu erklären, ist es nötig, ausser den elektrochemischen, kryoskopischen, analytischen und synthetischen Untersuchungen noch Spektralmessungen auszuführen, hauptsächlich im infraroten Gebiet.

Solange diese Untersuchungen nicht beendet sind, können wir nur ein einfaches, vorläufiges Reaktionsschema in der Nomenklatur der Wernerschen Koordinationstheorie geben.

Wie es noch GUSTAVSON gezeigt hat[1]), kristallisiert aus den Lösungen von Aluminiumbromid in Benzol in Abwesenheit von Feuchtigkeit reines Aluminiumbromid, und eine Verbindung von Aluminiumbromid mit Benzol bildet sich in diesem Falle nicht.

Die Behauptung von GUSTAVSON wurde von B. N. MENSCHUTKIN[2]) bestätigt, der mittels der thermischen Analyse die Systeme $AlBr_3$—C_6H_6 und $AlBr_3$—$C_2H_4Br_2$ untersuchte. Dystektische Punkte bilden diese Systeme nicht.

Wenn aber beim Erstarren eines Doppelsystems sich kein Kristallkomplex ausscheidet, so heisst das nicht, dass der Komplex auch im flüssigen Zustande nicht existiert.

Das Vorhandensein solcher flüssigen Komplexe (Hydrate, Solvate) wird auf verschiedenen Wegen bestätigt.

Betrachten wir nun die chemischen Eigenschaften. Wie es bekannt ist, reagiert Brom bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln mit Benzol langsam. Fügt man aber Brom zur benzolischen Lösung von $AlBr_3$, so findet eine stürmische Bromierungsreaktion statt. Noch besser äussert sich die Aktivität der Lösung von $AlBr_3$ in Äthylenbromid. Reines $C_2H_4Br_2$ reagiert mit metallischem Aluminium nicht; in Anwesenheit von $AlBr_3$ findet aber eine energische Reaktion mit Äthylenentwicklung statt. Offenbar wurden die Benzol- und Äthylenbromidmoleküle bei der Bildung der Lösung aktiviert.

Eine solche bedeutende Erhöhung der Molekülaktivität ist nur durch starke Einwirkung von $AlBr_3$ auf $C_2H_4Br_2$ zu erklären.

Man darf annehmen, dass $AlBr_3$ hier als Katalysator wirkt.

Nach der WERNERschen Theorie kann man den Bau des Solvats mit einem und zwei Molekülen $AlBr_3$ durch die folgende Koordinationsformel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right\rangle Al \left\langle\begin{matrix} Br \\ C_2H_4Br_2 \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} Br \\ Br \\ Br \end{matrix}\right\rangle Al \left\langle\begin{matrix} AlBr_3 \\ C_2H_4Br_2 \end{matrix}\right.$$

Die drei Bromionen bleiben in der ersten Sphäre, da die Lösung von $AlBr_3$ in $C_2H_4Br_2$ den Strom nicht leitet: die Ionisation bleibt intramolekular[3]).

[1]) GUSTAVSON, Organische Verbindungen in ihrer Beziehung zu den Aluminiumsalzen, S. 33. 1883. (Russisch.) [2]) B. N. MENSCHUTKIN, J. Russ. physikochem. Ges. **1909**. [3]) J. Russ. physikochem. Ges. **48**, 1896. 1916.

Alle Atome und Atomgruppen, die die erste Sphäre bilden, befinden sich in enger Wechselwirkung. Die Struktur der ersten Sphäre darf man mit der Struktur eines Kristalls vergleichen.

In dem KCl-Kristallgitter ist das Kaliumatom nicht nur mit dem Cl-Atom verbunden, mit dem es zum normalen Molekül vereinigt ist, sondern auch mit derselben Kraft mit noch fünf benachbarten Cl-Atomen. Ähnlich ist die C_2H_4-Gruppe in der ersten Koordinationssphäre nicht nur mit den zwei Br-Atomen verbunden, mit denen sie zu dem normalen $C_2H_4Br_2$-Molekül vereinigt ist, sondern auch mit den anderen benachbarten Br-Atomen und mit dem zentralen Al-Atom.

Unter der Kraftfeldwirkung der ersten Sphäre ändert sich das intramolekulare Gleichgewicht und das $C_2H_4Br_2$-Molekül wird aktiv. Löst sich KBr in einer Lösung von $AlBr_3$ in $C_2H_4Br_2$, so bildet sich eine Verbindung von KBr mit $AlBr_3$ und die Lösung wird leitend.

In einer früheren Mitteilung[1]) haben wir für den Komplex $AlBr_3 . KBr$ folgende schematische Formel vorgeschlagen:

$$[Al . KBr] . Br_3.$$

Vereinigt sich das KBr nicht mit den $AlBr_3$-Molekülen, sondern mit den Solvatmolekülen $AlBr_3 . C_2H_4Br_2$, so nimmt die Formel einen komplizierteren Charakter an:

$$AlBr_3{-}C_2H_4Br_2 + KBr = [Al . KBr . C_2H_4Br_2] . Br_3.$$

In der Wirklichkeit ist der Bau des Komplexes noch komplizierter wegen der Polymerisation.

Die Begründung der Formel wurde schon früher angegeben[1]). Hier richten wir unsere Aufmerksamkeit darauf, dass die Hauptaufgabe der Formel die Erklärung der elektrolytischen Ausscheidung des Aluminiums ist. Bei der Elektrolyse zersetzt sich das Komplexkation nach der Gleichung:

$$[AlKBr . C_2H_4Br_2]^{+++} + 3\,Br' = Al + KBr + C_2H_4Br_2.$$

Das Aluminium reagiert sekundär mit dem $C_2H_4Br_2$ unter Äthylenentwicklung.

Die kathodische Äthylenentwicklung ist auch ohne die Sekundärreaktion zu erklären.

Abhängig von den Quantenbedingungen wird die Aktivität der

[1]) Z. physikal. Ch. **138**, 251. 1928.

$C_2H_4Br_2$-Moleküle in der ersten Koordinationssphäre so bedeutend vermehrt, dass die Gruppe C_2H_4 in den Ionenzustand übergeht.

Bei dem Zerfall des Komplexkations neutralisiert sich das aktivere C_2H_4-Ion und wird in Freiheit gesetzt.

8. Das Äthylenbromid als ionisierendes Lösungsmittel.

Wie die oben angeführten Zahlen zeigen, äussert das Kaliumbromid in den von uns untersuchten Lösungen eine ziemlich grosse Leitfähigkeit. So zeigt z. B. die von uns untersuchte Lösung mit 5·1% KBr bei 32·3% $AlBr_3$ und 62·6% $C_2H_4Br_2$ (Versuch 14, Tabelle 2) eine 13mal kleinere Leitfähigkeit als eine wässerige Lösung desselben Prozentgehalts.

$\varkappa \cdot 10^3$ ist entsprechend 3·5 für eine Lösung in Äthylenbromid und 46·5 in Wasser.

Natürlich tritt das Kaliumbromid, wie es schon oben gezeigt wurde, in die Komplexverbindung vollständig ein, aber auch in der wässerigen Lösung bilden die Salze Hydrate und hydratisierte Ionen.

Der Koeffizient der inneren Reibung für das Äthylenbromid ist 0·01605 (für Wasser 0·009) bei 25°[1]). Die Dielektrizitätskonstante ist für Äthylenbromid 4·865 bei 18°[2]).

Abgesehen von der unbedeutenden Grösse der Dielektrizitätskonstante zeigen also die von uns untersuchten Lösungen in Äthylenbromid eine bedeutende elektrolytische Dissoziation.

Der Dissoziationsgrad des Elektrolyten verbleibt noch unbestimmt, aber die bedeutende Zähigkeit der Lösung bei ziemlich guter elektrischer Leitfähigkeit gibt uns das Recht zu vermuten, dass der Komplex in hohem Grade in Ionen zerfällt.

Schlussfolgerungen.

1. Das System $AlBr_3$—KBr in $C_2H_4Br_2$ zeigt eine ziemlich bedeutende elektrische Leitfähigkeit. So ist die spezifische Leitfähigkeit der Lösung mit 7·3% KBr bei 39% $AlBr_3$ und 53·7% $C_2H_4Br_2$ gleich **$4{\cdot}63 \cdot 10^{-3}$**.

2. Die kryoskopischen Untersuchungen des Systems $AlBr_3$—$C_2H_4Br_2$ haben gezeigt, dass die Hälfte der Anzahl der $AlBr_3$-Moleküle verdoppelt sind, d. h. dass in der Äthylenbromidlösung auf jedes Al_2Br_6-Molekül zwei einfache Moleküle kommen.

---

1) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. I, S. 127.

2) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. II, S. 1035.

3. Die kryoskopischen Untersuchungen des Systems KBr—$AlBr_3$ in $C_2H_4Br_2$ haben gezeigt, dass durch die Zugabe von KBr zur $AlBr_3$-Lösung in $C_2H_4Br_2$ die Gefriertemperatur der Lösung steigt. Das weist auf die Bildung von polymeren Komplexen des Aluminiumbromids und Kaliumbromids in Äthylenbromidlösung hin nach dem Schema:

$$2\,AlBr_3 + n\,KBr = Al_2Br_6 \,.\, n\,KBr.$$

4. Bei der Elektrolyse mit Platinelektroden scheidet sich auf der Kathode C_2H_4, auf der Anode Br_2 aus.

5. Die Zersetzungsspannung ist 0·64 Volt, was mit den thermochemischen Angaben von BERTHELOT ungefähr übereinstimmt.

6. Den Bau des einfachsten solvatisierten Komplexes kann man durch folgende Koordinationsformel ausdrücken:

$$\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} > Al < \begin{matrix} Br \\ \cdots C_2H_4Br_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Br \\ Br \\ Br \end{matrix} > Al \begin{matrix} \cdots AlBr_3 \\ \cdots C_2H_4Br_2 \end{matrix}$$

7. Die bedeutende Zähigkeit der Lösung bei der ziemlich grossen Leitfähigkeit erlaubt zu vermuten, dass, abgesehen von der unbedeutenden Grösse der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, der Komplex in hohem Grade in Ionen zerfällt.

Kiew, Polytechn. Institut. Ukrainischen Akademie d. Wissenschaften.

Januar 1930.

Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3$—KBr in Toluol und Xylol.

Von

W. A. Plotnikow und Sophie Jakubson.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 30.)

Das System $AlBr_3$—KBr in Toluol besitzt eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit. Bei der Lösung, die 41·94% $AlBr_3$ und 6·54% KBr enthält, ist $K = 4{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$. Bei der Elektrolyse des Systems in Toluol und in para-, ortho- und technischem Xylol findet Auflösung von Aluminium an der Anode statt, auf der Kathode scheidet sich metallisches Aluminium ab. Die Zersetzungsspannung für Toluollösungen beträgt 2·05 Volt, für *p*-Xylollösungen 1·65 Volt.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der von uns unternommenen Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften des Systems $AlBr_3$–KBr in verschiedenen Lösungsmitteln[1]).

Bei dieser Arbeit wählten wir als Lösungsmittel Toluol und *p*- und *o*-Xylole. Die Präparate von Kahlbaum wurden über metallischem Natrium getrocknet und destilliert. Das Kaliumbromid, ebenfalls von Kahlbaum, wurde geglüht und im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet. Für die Toluollösungen wurde die elektrische Leitfähigkeit gemessen, die Elektrolyse durchgeführt und die Zersetzungsspannung bestimmt. Für die Xylollösungen wurde die Zersetzungsspannung ermittelt und die Elektrolyse durchgeführt.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden wie gewöhnlich mittels Brücke und Telephon in einem Apparat mit Platinelektroden ausgeführt. Zuerst wurde in den Apparat Aluminiumbromid gebracht, dann Toluol und endlich KBr. Die Konzentrationsänderung wurde mittels Zufügung von KBr erreicht. Es gelingt, in einer Lösung, die 44·35% $AlBr_3$ enthält, bis 10·89% KBr aufzulösen. Bei Aufbewahrung der Lösung im Messgefäss ändert sich die elektrische Leitfähigkeit im Laufe von 24 Stunden fast nicht. So ergab z. B. die erste Messung an der Brücke 432 mm und am nächsten Tage 430 mm.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **138**, 251. 1928.

Die Messergebnisse.

Wie in der vorigen Arbeit sind in der Tabelle die Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, die Molzahl des Toluols auf 1 Mol $AlBr_3$ (Spalte 1) und die Molzahl KBr auf 1 Mol $AlBr_3$ (Spalte 2) angegeben.

Tabelle.

$\frac{\text{Mol } C_7H_8}{\text{Mol } AlBr_3}$	$\frac{\text{Mol } KBr}{\text{Mol } AlBr_3}$	$k \cdot 10^4$
2·45	0·16	11·44
2·45	0·31	38·93
2·45	9·45	52·52
3·96	0·04	0·79
3·96	0·08	3·70
3·96	0·14	9·98
3·96	0·22	21·60
3·96	0·35	42·20
4·32	0·07	1·69
4·32	0·11	6·56
4·32	0·22	18·40
4·32	0·29	29·10
4·55	0·15	8·06
4·55	0·25	20·40
4·55	0·28	24·30
4·55	0·32	29·20

Elektrolyse in Toluol.

Bei der Elektrolyse der untersuchten Lösungen mit einer Aluminiumanode und Platinkathode liess sich anodische Auflösung des Aluminiums feststellen. Aber die Gewichtsabnahme der Al-Anode war stets kleiner, als der nach dem FARADAYschen Gesetz berechnete Wert. An der Kathode scheidet sich Aluminium ab, aber viel weniger, als es theoretisch zu erwarten wäre. Wahrscheinlich fällt das Aluminium von der Kathode als Pulver ab, verbreitet sich im ganzen Elektrolyten und reagiert an der Anode mit dem sich dort bildenden Brom. Im Verlauf der Elektrolyse wird die Lösung dunkel und verharzt. Es wurden keine Bromierungsprodukte bemerkt.

Bei Elektrolyse mit Silberanode und Platinkathode findet anodische Silberauflösung in Übereinstimmung mit dem FARADAYschen Gesetz statt: das Gewicht des im Coulometer abgeschiedenen Silbers war 0·0786 g und die Gewichtsabnahme der Anode 0·0760 g. Bei der Elektrolyse mit einer Kupferanode findet anodische Kupferauflösung statt, und zwar in Übereinstimmung mit dem FARADAYschen Gesetz, wenn man annimmt, dass das Kupfer infolge anodischer Auflösung in den Zustand einwertiger Ionen übergeht. So hat sich z. B.

während der Elektrolyse im Coulometer 0·3820 g *Ag* ausgeschieden, wobei die Gewichtsabnahme der Kupferanode 0·2302 g betrug, gegenüber dem theoretisch errechneten Wert von 0·2248 g.

Elektrolyse in Xylollösungen.

Zur Elektrolyse wurden konzentrierte Lösungen benutzt. Als Elektroden dienten Aluminium (Anode) und Platin (Kathode). Die Ergebnisse der Elektrolyse in *p*-Xylol weisen auf anodische Auflösung des Aluminiums hin, welche in guter Übereinstimmung mit dem FARADAYschen Gesetz verläuft.

I. Versuch:	Gewichtsabnahme	des	Aluminiums	gefunden	0·0056
	,,	,,	,,	berechnet	0·0058
II. Versuch:	,,	,,	,,	gefunden	0·0042
	,,	,,	,,	berechnet	0·0042.

Bei Elektrolysen in *o*-Xylollösungen mit Aluminiumanode wurde beinahe doppelt soviel Aluminium aufgelöst, als es aus dem FARADAYschen Gesetz zu erwarten wäre. Beim *p*-Xylol ebenso wie beim *o*-Xylol setzt sich an der Kathode eine glänzende Schicht von kristallinischem Aluminium ab. Dabei fällt aber der grösste Teil des Aluminiums in Form von feinem Pulver zu Boden. Die Lösung wird bei der Elektrolyse dunkelbraun und verharzt.

Elektrolysenversuche wurden auch mit technischem Xylol ausgeführt. Das Xylol wurde vorher getrocknet und destilliert. Es wurde eine Fraktion mit den Siedepunkten 137·2° bis 138·2° verwandt. Auch in diesem Falle fand anodische Auflösung des Aluminiums und dessen Abscheidung an der Kathode statt, jedoch mit einer Abweichung von 20 bis 30% vom FARADAYschen Gesetz. Beinahe bei allen Versuchen war die Stromdichte 0·06 bis 0·12 Amp. auf 1 cm^2.

Die Zersetzungsspannung.

Die Messungen der Zersetzungsspannung wurden in einem Messgefäss mit kleinen vertikal gestellten Platinelektroden vorgenommen. Die Lösung in Toluol enthielt etwa 33·5% $AlBr_3$ und 3·4% KBr. Die Lösung in *p*-Xylol enthielt 33·1% $AlBr_3$ und 2·2% KBr. Die Temperatur während der Messung betrug 17·6° C.

Auf Grund der Messungsergebnisse beträgt die Zersetzungsspannung für die Toluollösungen 2·05 Volt und für die Xylollösungen 1·65 Volt (Fig. 1). Für die *p*-Xylollösungen gleicht sie der theoretisch

nach der Formel von Thomson berechneten, wonach die theoretische Spannung 1·78 Volt ist.

Die Resultate, welche in dieser Arbeit mitgeteilt werden, scheinen vollkommen mit jenen schematischen Formeln übereinzustimmen, welche wir für eine Komplexverbindung von Aluminiumbromid und Kaliumbromid in Benzol vorgeschlagen haben.

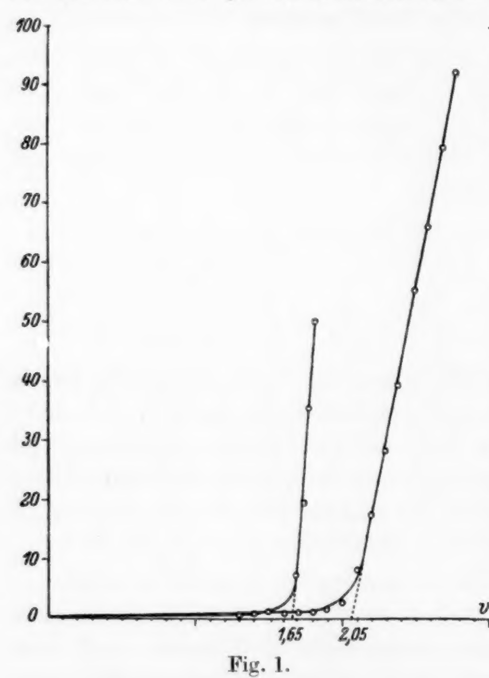


Fig. 1.

Zusammenfassung.

1. Das System $AlBr_3$—KBr in Toluol besitzt eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit; bei einer Lösung, die 41·94% $AlBr_3$ und 6·54% KBr enthält, ist $k = 4 \cdot 22 \cdot 10^{-3}$. Die elektrische Leitfähigkeit vergrössert sich mit der Konzentration von KBr.

2. Bei der Elektrolyse des Systems $AlBr_3$—KBr in Toluol und in *p*-, *o*- und technischem Xylol findet die Auflösung von Aluminium an der Anode statt, und auf der Kathode sondert sich metallisches Aluminium ab.

3. Bei der Elektrolyse mit Silber- und Kupferanode gehen Silber und Kupfer dem Faradayschen Gesetz entsprechend in Lösung über, wenn man annimmt, dass das Kupfer einwertige Ionen bildet.

4. Die Zersetzungsspannung für Toluollösungen beträgt 2·05 Volt, für *p*-Xylollösungen 1·65 Volt. Die letzte Zahl gleicht der theoretisch berechneten. Nach der Formel von Thomson wurden 1·78 Volt berechnet.

Kiew, Ukrainische Akademie der Wissenschaften.

Einige Bemerkungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Monobrombernsteinsäure.

(Erwiderung an A. Ölander.)

Von

Wanda Wyczałkowska.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 12. 29.)

Der scharfe Angriff, welchen Herr ÖLANDER[1]) kürzlich gegen frühere Untersuchungen von J. ZAWIDZKI[2]) und mir gerichtet hat, nötigt mich, zugleich im Namen des verstorbenen Prof. ZAWIDZKI zu einer Erwiderung.

Vor etwa 15 Jahren veröffentlichte ZAWIDZKI[3]) theoretische Untersuchungen über die Autokatalyse, in denen er besondere Fälle kinetischer Gleichungen entwickelte und deren methodische Behandlung und kinetische Deutung diskutierte. Später erschienen dann experimentelle Untersuchungen von ihm und Mitarbeitern[4]), darunter auch die über die Monobrombernsteinsäure, in welchen jene theoretischen Überlegungen geprüft und die Gleichungen auf bestimmte Reaktionen angewendet wurden.

Wir hatten also die Absicht, eine autokatalytische Reaktion zu untersuchen. Dass eine solche nicht primär sein kann, ist klar.

Die Brombernsteinsäure gibt nach HOLMBERG, JOHANNSON und ÖLANDER zunächst Bromionen und Apfelsäurelacton, welches dann zu einer Säure hydrolysiert wird. Der erste Teilvorgang lässt sich argentometrisch, der zweite acidimetrisch verfolgen. Wir untersuchten die zweite Reaktion, weil sie typisch autokatalytisch verläuft.

Herr ÖLANDER behauptet, dass wir die Arbeiten von HOLMBERG und JOHANNSON „so gut wie gar nicht beachten". Dieser Vorwurf ist ganz grundlos, denn wir haben die beiden Autoren mehrmals zitiert, auch die intermediäre Lactonbildung gar nicht in Zweifel gezogen. Uns interessierte aber etwas anderes: HOLMBERG und JOHANNSON studierten den Zerfall der *Salze*, wir hauptsächlich den der freien Monobrombernsteinsäure. Übrigens sind jene Arbeiten

---

1) ÖLANDER, Z. physikal. Ch. **144**, 49. 1929. 2) J. ZAWIDZKI und W. WYCZAŁKOWSKA, Bl. Acad. Pol. **1928**, 293. 3) J. ZAWIDZKI, Bl. Acad. Crac. A **1915**, 276. **1916**, 340. 4) J. ZAWIDZKI und STARONKA, Bl. Acad. Crac. A **1915**, 319. J. ZAWIDZKI und ZAYKOWSKI, Bl. Acad. Crac. A **1916**, 340.

methodisch und rechnerisch nicht einwandfrei. Wie leicht aber die unvorsichtige Anwendung einer kinetischen Gleichung zu falschen Schlüssen führen kann, zeigt Herrn ÖLANDERS eigene Arbeit.

Er untersucht argentometrisch die Zersetzung der Brombernsteinsäure in alkalischer Lösung, wobei Apfelsäurelacton und Fumarsäure neben Bromionen gebildet werden sollen, und berechnet die Geschwindigkeitskonstante dieser Gesamtreaktion nach der Gleichung

$$\frac{k}{2{\cdot}303} = \frac{\sum_1^3 \log x - \sum_3^6 \log x}{\sum_3^4 t - \sum_1^3 t}, \tag{1}$$

d. h. nach der Intervallformel für Reaktionen erster Ordnung, welche durch

$$\frac{k}{2.303} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{x} \tag{2}$$

darstellbar sind.

Dieses Verfahren verzichtet auf das beste Kriterium dafür, ob die Gleichung wirklich dem Vorgang entspricht. Ich habe deshalb die Ergebnisse von ÖLANDER nach der Gleichung (2) berechnet, z. B. mit folgendem Resultat für die Versuche 18 und 26.

Versuch 18.

t	x	$k:2{\cdot}303$
1	0·0179	0·0481
2	0·0166	0·0405
3	0·0153	0·0388
5	0·0130	0·0374
6	0·0119	0·0376
7	0·0111	0·0365

Versuch 26.

t	x	$k:2{\cdot}303$
1	0·0168	0·0757
2	0·0150	0·0624
3	0·0133	0·0591
4	0·0117	0·0582
5	0·0105	0·0560
6	0·0092	0·0562

Die Geschwindigkeitskoeffizienten, auf deren Konstanz Herrn ÖLANDERS weitere Schlüsse beruhen, sind also keineswegs konstant. Einen Mittelwert zu ziehen, was mit seiner Berechnungsweise gleichbedeutend wäre, ist hier nicht erlaubt.

Ob nun unsere Schlüsse auf den Reaktionsverlauf zutreffen oder nicht: jedenfalls ist es uns gelungen, ein Gesetz, welches ihn von etwa 40% an aufwärts genau wiedergibt, aufzustellen, und wir haben die Anwendbarkeit der Gleichungen mit der erforderlichen kritischen Vorsicht diskutiert, Herr ÖLANDER aber nicht.

Warschau, Dezember 1929.

Weitere Bemerkungen über die Brombernsteinsäure.
(Antwort an Wanda Wyczałkowska.)

Von

Arne Ölander.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 2. 30.)

Die Bemerkungen von Frau Wyczałkowska[1]) gegen meine Arbeit[2]) über Brombernsteinsäure, in welcher ich unter anderem eine Arbeit von Zawidzki und Wyczałkowska[3]) kritisierte, erfordern folgende Antwort:

Dass die Wasserstoffionenbildung aus Brombernsteinsäure über das Zwischenprodukt Lactonäpfelsäure geht, wie Holmberg und Johansson fanden, haben Zawidzki und Wyczałkowska offenbar nicht genügend beachtet. Denn sie schreiben selbst (loc. cit., S. 344): „Es ist merkwürdig, dass diese beiden Methoden (nämlich die acidimetrische und die argentometrische) ganz verschiedene Resultate lieferten.“

Wenn nicht dieses Zwischenprodukt aufträte, würde die Reaktion ein gutes Beispiel für eine autokatalytische Reaktion darstellen. Die zweite Reaktion, die Ringöffnung des Lactons, ist an und für sich nicht autokatalytisch. Nach Holmberg üben Wasserstoffionen auf dessen Zersetzung keine Einwirkung aus. Zawidzki und Wyczałkowska haben diese zweite Reaktion nicht untersucht, dann hätten sie von reiner Lactonäpfelsäure ausgehen müssen, sondern sie haben die komplizierte Resultante von zwei aufeinander folgenden Reaktionen gemessen, statt die Teilreaktionen einzeln zu messen.

Ich habe niemals bestritten, dass sie die Arbeiten von den Herren Holmberg und Johansson zitiert und auch gelesen haben, aber sie haben sie nicht genügend beachtet. Sie schreiben ja selbst (loc. cit., S. 297): „allein die Untersuchung von Wolf Müller verdient Beachtung.“

---

1) W. Wyczałkowska, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 231. 1930. 2) A. Ölander, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 49 bis 133. 1929. 3) J. Zawidzki und W. Wyczałkowska, Bl. Acad. Pol. A **1928**, 293 bis 360.

Wenn ZAWIDZKI und WYCZAŁKOWSKA die Lactonbildung „nicht in Zweifel gezogen" hätten, warum finden sie dann Herrn JOHANSSONS Resultate merkwürdig und weshalb findet man sie nicht in ihren theoretischen Auseinandersetzungen? Sie schreiben (loc. cit., S. 346 bis 347): „Als Endergebnis ... folgt nun, dass in höheren Temperaturen sowohl die Brombernsteinsäure selber wie auch deren saure und neutrale Salze primär Bromwasserstoff abspalten werden, wodurch zunächst Fumarsäure entsteht ... Dagegen scheinen bei niederen Temperaturen die neutralen Salze ... und wahrscheinlich auch die freie Säure [entsprechend den Beobachtungen von HOLMBERG[1])] hauptsächlich einer Zersetzung zu unterliegen, die im Ersatz des Bromatoms durch eine Hydroxylgruppe besteht, wodurch primär die Äpfelsäure gebildet wird."

Weiter schreibt Frau WYCZAŁKOWSKA: „Wir (studierten) hauptsächlich den (Zerfall) der freien Monobrombernsteinsäure." Ich konnte nachweisen, dass innerhalb der Versuchsgenauigkeit die freie Säure völlig stabil ist, nur ihre Ionen zerfallen.

Mit der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten hängt es wie folgt zusammen:

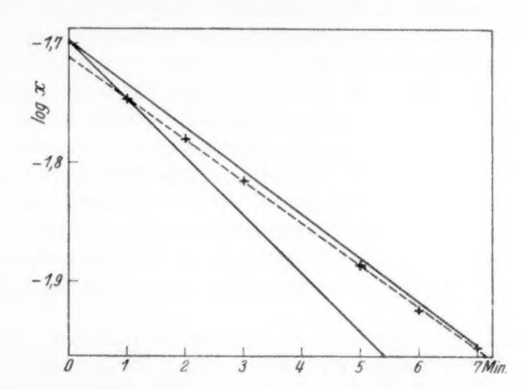
In der Figur sind die log x und t meines Versuchs 18 eingezeichnet. Die Formel $k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{x}$ stellt die Neigung der Gerade von (0, log a) bis (t, log x) dar, und gibt somit von vornherein einen Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar für das Intervall $t = 0$ bis $t = t$. Ein zufälliger Fehler in a würde in allen k-Werten wieder erscheinen, aber mit verschiedenem Gewicht. Wenn dann ein Mittelwert der k berechnet wird, wird a mit viel grösserem Gewicht verwendet als die x, was meistens unberechtigt ist. Das vermeidet die von mir verwendete Rechenmethode.

Aber wenn man doch die Formel $k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{x}$ verwenden will, muss man wenigstens das richtige a einsetzen. Wenn in der Figur für die Zeit Null extrapoliert wird, ergibt sich nicht log 0·02, sondern log 0·0194, weil eben 0·0194 das tatsächliche a war und nicht 0·02. Gerade weil die Reaktion monomolekular verläuft, ist das genaue Einhalten der absoluten Konzentrationen unnötig, nur die relativen muss man kennen. Deshalb war es unnötig, die genauen An-

[1]) Dies bestreitet Herr HOLMBERG.

fangskonzentrationen jedesmal explizite anzugeben, nur der ungefähre Wert 0·02 wurde mitgeteilt.

Die Neigungen der ausgezogenen Geraden stellen die von Frau Wyczałkowska berechneten Konstanten dar, die punktierte Gerade durch die sechs Punkte gibt die wirkliche von mir berechnete Konstante.



Dieses graphische Verfahren ist das beste Kriterium dafür, ob die Gleichung wirklich dem Vorgang entspricht. Ich muss deshalb sagen, dass es eher Frau Wyczałkowska ist, die die Gleichungen nicht mit der erforderlichen kritischen Vorsicht verwendet.

Von den Bemerkungen, die ich gegen die Arbeit von Zawidzki und Wyczałkowska gemacht hatte, hat Frau Wyczałkowska keine zurückgewiesen, und ihre heutigen Bemerkungen sind auch nicht stichhaltig.

Stockholm, Februar 1930.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, von WIEN-HARMS. Band 20, 2. Teil: A. KÖNIG, Geometrische Optik. XII + 570 Seiten mit 258 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Preis geh. M. 50.—, geb. M. 52.—.

Das hier vorliegende Buch unterscheidet sich von den bisherigen Bearbeitungen desselben Gebiets dadurch, dass konsequent die von A. GULLSTRAND erhobenen Forderungen berücksichtigt sind. Nicht mehr steht die (prinzipiell ja nicht realisierbare) kollineare Abbildung im Mittelpunkt der Darstellung und die reale Abbildung wird als Abweichung von diesem Ideal betrachtet, sondern das Buch beginnt sofort mit der Untersuchung der Konstitution eines dünnen astigmatischen Bündels. Da Verfasser, mit Ausnahme des Kapitels über Durchrechnungsformeln windschiefer Strahlen, sich konsequent auf die Untersuchung der Umgebung von Strahlen beschränkt, die in der Meridianebene eines rotationssymmetrischen Systems liegen, so werden auch die Entwicklungen dieser Kapitel mathematisch einfach und durchsichtig und machen daher die GULLSTRANDschen Ideen einem weiteren Leserkreis zugänglich.

Das 3. Kapitel behandelt kurz die allgemeinen optischen Gesetze und gibt dann einen Abriss der SEIDELschen Theorie, nachdem die Bildfehler zuerst am Falle der Brechung eines Bündels an einer Ebene aufgezeigt werden; ein weiteres Kapitel leuchtet in die Bildfehlertheorie vom GULLSTRANDschen Standpunkt hinein. Als besonderer Leckerbissen sei hier die vom Verfasser herrührende elegante Ableitung der PETZVALschen Gleichung (S. 66 bis 67) erwähnt.

Ein Kapitel über Farbenfehler und Strahlenbegrenzung folgt. Von besonderem Wert für den Praktiker ist das Kapitel über Strahlenvermittlung, nur hat Referent starke Bedenken gegen den hier auch verwandten Begriff der Lichtröhre. Ein 8. Kapitel berücksichtigt kurz auch den Einfluss der Beugung; von Wichtigkeit sind die diesem Kapitel beigefügten ausführlichen Literaturangaben, wie überhaupt für das ganze Buch die vorhandene Literatur über jede Spezialfrage ausgiebigst angeführt wird.

Das 9. Kapitel behandelt kurz diejenigen Fragen, bei denen das Auge eine entscheidende Rolle spielt: Perspektive, Schärfentiefe, Kontrasttheorie.

Die hier besprochenen theoretischen Kapitel nehmen rund ein Drittel des Buches ein; der Rest ist den einzelnen optischen Instrumenten gewidmet. Behandelt werden Prismen und Spiegel, das photographische Objektiv, Scheinwerfer, Projektion, Kinematograph, Brille, Fernrohr, Lupe und Mikroskop, Mikroprojektion und Mikrophotographie. Es wird in diesen Kapiteln nicht nur versucht, einen kurzen Abriss der Geschichte dieser Instrumente bis zur Gegenwart zu geben, es werden auch die Anforderungen, die an die verschiedenen Instrumente zu stellen sind, eingehend untersucht.

Das letzte Kapitel bringt einen kurzen Abriss der Photometrie; die beiden vorhergehenden behandeln die Prüfmethoden, mit denen man den Korrektionszustand eines gegebenen optischen Systems feststellt, bzw. die Methoden, mit denen man die Brennweite eines gegebenen Systems bestimmt.

Das Buch ist in bezug auf Druck und Figuren hervorragend ausgestattet.

M. Herzberger.

Der flüssige Sauerstoff. Seine Aufbewahrung, sein Transport und seine Erzeugung, von M. Laschin. Carl Marhold, Halle a. d. S. 1929. Preis geh. M. 4.40, geb. M. 5.40.

In knapper und übersichtlicher Darstellung behandelt Verfasser die zahlreichen Vorteile, die durch die Aufbewahrung und den Transport des Sauerstoffs in flüssiger Form erzielt werden. Der Fortfall des Hochdruckzylinders hat die Transportkosten, sowie die Explosionsgefahr um ein Vielfaches herabgemindert, während durch die Fortschritte der Isoliertechnik die Verdampfungsverluste nur noch einen verschwindenden Prozentsatz der Flüssigkeitsmenge betragen. Besonders aufschlussreich sind die Kapitel über die speziellen Vorzüge der Kalt- und Warmvergaser und über die Organisation der Sauerstoffverteilung an die grossen und kleinen Verbraucher. Etwas weniger glücklich erscheint der zweite Teil des Büchleins, der sich mit der Gewinnung des flüssigen Sauerstoffs beschäftigt. Hier ist wohl die Darstellung für den Fachmann zu wenig eingehend, während sie dem Laien kaum das gewünschte Verständnis vermitteln kann. Auf alle Fälle hat es der Verfasser verstanden, viele für den Techniker und den Verbraucher nützliche Anregungen auf wenige Seiten zu vereinigen. *M. Ruhemann.*

Clemens Winklers Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Fünfte Auflage. Bearbeitet von Dr. Otto Brunck. 248 Seiten mit 101 Figuren. Arthur Felix, Leipzig 1927. Preis geh. M. 14.—, geb. M. 17.—.

Bei der Neuauflage eines rühmlichst bekannten Spezialwerkes bedürfen nur die Veränderungen einer Erwähnung. Aus dem laufenden Text ist manches Veraltete fortgelassen und durch Neues ersetzt worden, ohne dass die Geschlossenheit der Darstellung und die gute Lesbarkeit darunter gelitten hätten. Die bei aller sachlichen Ausführlichkeit doch stilistisch knappe Fassung des Textes ist ein Vorzug dieses Buches vor manchem anderen analytischen Lehrbuch.

Als wichtige Neuerung ist ein Kapitel über die automatische Gasanalyse hinzugekommen. Hier werden in glücklicher Schematisierung einige moderne Apparate erklärt, wie der Siemens-Rauchgasprüfer (beruhend auf dem Wärmeleitvermögen der Gasmischung) und der Ranarexapparat (beruhend auf Dichteunterschieden, die sich dynamisch auswirken) und anderes mehr. Das sind weit über das Spezialinteresse hinaus geistreiche Beispiele dafür, wie die verschiedenartigsten physikalischen Methoden zur Lösung rein chemischer, analytischer Aufgaben herangezogen werden können. Bei der Darstellung dieser Fälle würde der physikalische Chemiker manchmal gern das zugrunde liegende physikalische Prinzip korrekter oder ausführlicher ausgedrückt finden (z. B. S. 210: Das Wärmeleitvermögen verschiedener Gase ist nicht einfach dem Molekulargewicht umgekehrt proportional, wie ja schon die weiter unten mitgeteilten Zahlen zeigen. Und das Prinzip des Uniongasprüfers — Unterschied der Strömungsgeschwindigkeit durch kapillare Düsen und kapillare Röhren — ist interessant genug, um ausführlich und präzise erklärt zu werden).

Wenn nun das schon so langlebige Buch wieder eine neue Auflage erfährt, welche Veränderungen möchte man ihm da wünschen? Der verdienstvolle Bearbeiter möge über die historischen Absorptions- und Verbrennungsmethoden hinaus noch weiter die modernen physikalischen Methoden in die Darstellung einbeziehen,

von deren technischer Wichtigkeit er ja am Ende der Einleitung (S. 4) schon spricht. Mag die dort genannte Interferometermethode von HABER in ihrem Anwendungsgebiet auch beschränkt sein, so haben doch die in dieser Auflage überhaupt noch nicht behandelten Kondensationsmethoden bei der heutigen Verbreitung der Kältetechnik auch im technischen Laboratorium sicher eine Zukunft. *Günther.*

Mitteilungen der deutschen Materialprüfanstalten. Sonderheft IX. Arbeiten aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung und dem Staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem. Julius Springer, Berlin 1929.

Ausser zwei Arbeiten (BAUER und SIEGLERSCHMIDT: „Der Einfluss kleiner Zusätze von Kupfer und Nickel auf die Wärmeausdehnung und das Wachsen von Gusseisen, Eisenschutz"; RABINOWITSCH und WEISSENBERG: „Zur Analyse des Formänderungswiderstands") sind alle Arbeiten dieses Heftes bereits in verschiedenen Zeitschriften erschienen. Da das Arbeitsgebiet, das diese Veröffentlichungen umfassen, ein ziemlich geschlossenes ist, ist eine Zusammenfassung der verstreuten Arbeiten, wie immer, sehr willkommen. Wie immer umfasst auch das vorliegende Heft alle aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut und aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt hervorgegangenen Veröffentlichungen, ohne Rücksicht darauf, ob sie den Charakter von Originalarbeiten oder von zusammenfassenden Berichten haben. *Masing.*

Lehrbuch der organischen Chemie, von JULIUS SCHMIDT. Vierte Auflage. 896 Seiten mit 17 Figuren. Ferdinand Enke, Stuttgart 1929. Preis geh. M. 45.50, geb. M. 49.—.

Die neue Auflage weist zum Teil erhebliche Umarbeitungen auf, die den Fortschritten der letzten Jahre Rechnung tragen. So haben die katalytische Hydrierung, Kohleverflüssigung, Methanolsynthese, die Arbeiten über Rhodan und Derivate, Kohlenhydrate, Kautschuk, Sterine und Gallensäuren, sowie die Bestandteile des Hopfenharzes, ferner die neueren Arbeiten über organische Radikale, Pflanzenalkaloide, Eiweisskörper und Enzyme, Berücksichtigung gefunden. Um den Umfang des Werkes nicht zu sehr über den alten Rahmen hinaus wachsen zu lassen, musste manches gestrichen werden, speziell ältere und weniger wichtige Angaben.

Auch in der neuen Auflage ist der Verfasser seinem Grundsatz treu geblieben, theoretische Erörterungen auf das äusserste Mindestmass zu beschränken und die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschung, sowie die darauf aufgebauten Ansichten über die Valenz den Spezialwerken dieser Disziplin zu überlassen. Dagegen wird der Leser durch zahlreiche Literaturhinweise ausgiebig zum Quellenstudium angeregt, ein Umstand, der wesentlich zur Erleichterung der Orientierung über ein neues Arbeitsgebiet beiträgt.

Leider werden aber zahlreichen Angehörigen derjenigen Kreise, für die dieses Werk in erster Linie bestimmt ist, den Studierenden, diese Vorzüge nicht zugute kommen, denn die Anschaffungskosten stellen zweifellos eine zu hohe Belastung des Etats dieser jungen Leute dar. Wäre es nicht zweckmässiger, ein Werk von diesem Umfang in mehreren Bänden erscheinen zu lassen, deren Anschaffung der Student auf mehrere Semester verteilen kann? *Ohle.*

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Teil A, Heft 8, Lieferung 311. GYEMANT, Methoden zur Messung der Oberflächenspannung. Mit 22 Figuren. WRESCHNER, Methoden zur Bestimmung des elektrischen Widerstands. Mit 44 Figuren. MISLOWITZER, Die Potentiometrie. Mit 8 Figuren. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.) Geh. M. 6.—.

ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 13, Heft 2, Lieferung 315. VAN SLYKE, Gasometrische Mikro-KJELDAHL-Stickstoffbestimmung. FLEISCHMANN, Methoden zur Untersuchung des Stoffwechsels von Leukocyten und Thrombocyten. Mit 7 Figuren. SMITH und MENDEL, Praktisches Verfahren bei Ernährungsversuchen. Mit 10 Figuren. (Urban & Schwarzenberg, Berlin 1930.) Geh. M. 5.—.

ABEL und FISCHER, Anorganische und allgemeine Chemie in Frage und Antwort. Ein Repetitorium und Examinatorium. (Siegfried Seemann, Berlin 1930.)

ABEL und FISCHER, Organische Chemie in Frage und Antwort. Ein Repetitorium und Examinatorium. (Siegfried Seemann, Berlin 1930.)

Annual Report of the American Historical Association for the year 1924. In one Volume and a Supplement Volume. (United States Governement Printing Office, Washington 1929.)

BORN und JORDAN, Elementare Quantenmechanik. (Struktur der Materie, Bd. IX.) (Julius Springer, Berlin 1930.) Brosch. M. 28.—, geb. M. 29.80.

Chemiker-Kalender 1930. (Julius Springer, Berlin.) Geb. M. 20.—.

DAVIES, The Conductivity of Solutions. (Chapman & Hall, London WC 2, 1930.) s 15.—.

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften". Sonderabdrucke aus Bd. VIII. HALPERN und THIRRING, Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. 2. Teil. Die Weiterentwicklung seit 1926. Mit 11 Figuren. SACK, Dipolmoment und Molekularstruktur. Mit 8 Figuren. BRÜCHE, Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln. (Kenntnis von Wirkungsquerschnitt und Molekelbau.) Mit 36 Figuren. HUND, Molekelbau. Mit 7 Figuren. KNESER, Der aktive Stickstoff. Mit 12 Figuren. ESTERMANN, Elektrische Dipolmomente von Molekülen. Mit 20 Figuren. (Julius Springer, Berlin 1929.)

FRENCH und STAPLES, Bearing Bronzes with and without Zinc. Department Commerce. Research Paper Nr. 68. (United States Government Printing Office, Washington 1929.) 15 Cents.

GERLACH und SCHWEITZER, Die chemische Emissions-Spektralanalyse. Grundlagen und Methoden. Mit 53 Figuren. (Leopold Voss, Leipzig 1930.) Kart. M. 12.60.

HAAS, Vektoranalysis in ihren Grundzügen und wichtigsten physikalischen Anwendungen. Mit 37 Figuren. 2. verbesserte Aufl. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929.) Brosch. M. 5.—.

Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, herausgegeben von ALFRED HAY. Bd. IV. ANDERSEN, FORMSTECHER, HEYNE, JAHR, LUX und TRUMM, Erzeugung und Prüfung lichtempfindlicher Schichten; Lichtquellen. Mit 126 Figuren. (Julius Springer, Wien 1930.) Brosch M. 36.—, geb. M. 39.—.

Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke AG., Dortmund, herausgegeben von Dr.-Ing. E. H. SCHULZ. Bd. I, Lieferung 6. BONSMANN, Über die Eigenschaften von Siliciumstahl in Form von Stahlguss. (Verlag Stahldruck, Dortmund 1929. Im Buchhandel zu beziehen durch den Verlag Julius Springer, Berlin.) Geh. M. 2.50.

Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke AG., Dortmund, herausgegeben von Dr.-Ing. E. H. SCHULZ. Bd. I, Lieferung 7. SCHULZ, Über den Einfluss des Kupfers auf den Rostvorgang gekupferten Stahles an der Atmosphäre und in verschiedenen Wässern. (Verlag Stahldruck, Dortmund 1929. Im Buchhandel zu beziehen durch den Verlag Julius Springer, Berlin.) Geh. M. 1.80.

Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten. Sonderheft 10. Geh. M. 23.—

RUEDY, Bandenspektren auf experimenteller Grundlage. Sammlung Vieweg, Heft 101/102. (Friedrich Vieweg & Sohn AG., Braunschweig 1930.) Geh. M. 9.60.

Safety in Mines Research Board. Paper Nr. 56. GODBERT and WHEELER, The Relative Inflammability of Coal Dusts: A Laboratory Study. (Printed and published by his Majesty's Stationery Office, London.) 6 d net.

STAMBERGER, The Colloid Chemistry of Rubber. (Oxford University Press, Humphrey Milford, London 1929.) s 6.—.

STERNER-RAINER, Edelmetallegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde. Mit 95 Figuren. (Hermann Meusser, Berlin 1930.) Geb. M. 10.—.

TILTON and TOOL, Optical Heterogenity of a fused quartz disk. Department Commerce. Research Paper Nr. 112, Vol. 3. (United States Government Printing Office, Washington 1929.) 5 Cents.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.